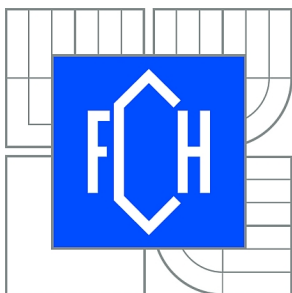




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV NANOČÁSTIC NA RYCHLOST IZOTERMICKÉ KRYSTALIZACE ISOTAKTICKÉHO POLYPROPYLENU

THE INFLUENCE OF NANOPARTICLES ON ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION RATE OF
ISOTACTIC POLYPROPYLENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MICHAL MIŠKOLCI

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. RADKA BÁLKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0506/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Michal Miškolci	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Radka Bálková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Vliv nanočástic na rychlost izotermické krystalizace isotaktického polypropylénu

Zadání diplomové práce:

Posouzení vlivu pyrogenní nano-siliky s různým měrným povrchem a odlišnou povrchovou úpravou na rychlost krystalizace isotaktického polypropylénu.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Michal Miškolci
Student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 6.5.2010

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem izotermické krystalizace nanokompozitního materiálu na bázi izotaktického polypropylenu (*iPP*) a nanosiliky v závislosti na objemovém množství, typu siliky a teplotě krystalizace. Jako plnivo byla použita pyrogenní silika a čtyři typy siliky s povrchovou úpravou o objemovém množství 0, 2, 4 a 6 %. Pomocí termogravimetrické analýzy byl určen obsah siliky ve všech vzorcích. Ukázalo se, že nanosilika nebyla rovnoměrně rozdispergovaná. Krystalizace při teplotách 136, 138, 140 a 142 °C byla pozorována in-situ pod polarizačním optickým mikroskopem a rychlost krystalizace byla vyhodnocena z rostoucího poloměru sférolitu. Z lineárního růstu sférolitů kompozitních materiálů lze konstatovat, že silika byla během růstu zabudována do sférolitů. Rychlost krystalizace *iPP* nejvíce zvýšila pyrogenní silika a nejvíce snížila silika TS-720 při obsahu 4 %. Rychlost krystalizace s rostoucím obsahem siliky mírně stoupala při 136 °C, při 138 °C mírně klesala a pro další teploty nebyl průběh jednoznačný. Také nebylo možné přesně vyhodnotit vliv povrchové úpravy. Důvodem je s největší pravděpodobností nestejně rozložení nanosiliky v kompozitech. Kinetika krystalizace byla vyhodnocena dle Lauritzen-Hoffmannovy teorie. Z morfologického hlediska byl *iPP* přítomen ve struktuře α , při němž sférolity fáze vykazaly typ I, typ II i smíšený.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the study of isothermal crystallization of nanocomposite materials based on isotactic polypropylene (*iPP*) and nanosilica, depending on the volume fraction (0, 2, 4, and 6 %) and type of silica and the crystallization temperature. Fumed silica and four types of silica with different surface treatment were used as filler. The crystallization performed at temperatures 136, 138, 140 and 142 °C has been studied in-situ using polarized optical microscope and the crystallization rate was evaluated from the growing radius of spherulites. It can be stated that particles of silica have been inbuilt into the spherulites due to the linear growth of spherulites of all composite materials. The most significant increase of the crystallization rate of *iPP* was caused by fumed silica, the most significant decrease was caused by silica TS-720 at volume fraction 4 %. The crystallization rate (G) has been slightly increased with the increasing volume fraction of filler at 136 °C, the G slightly decreased at 138 °C and there was no trend of G for two higher temperatures. Also, it was not possible to exactly evaluate the influence of the surface treatments. The reason is the most probably uneven (non-homogenous) distribution of nanosilica as revealed thermogravimetric analysis. The crystallization kinetics was evaluated according to the Lauritzen-Hoffmann theory. The morphological part of the study showed that *iPP* was in α and β -structure and spherulites of phase were of the type I, II and mixed.

KLÍ OVÁ SLOVA

Nanokompozity, polypropylen, nanosilika, rychlost krystalizace polymer , morfologie polymer , polariza ní optická mikroskopie

KEYWORDS

Nanocomposites, polypropylene, nanosilica, crystallization rate of polymers, morphology of polymers, polarized optical microscopy

MIŠKOLCI, M. *Vliv nano částic na rychlost izotermické krystalizace isotaktického polypropylénu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a má být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Poděkuji Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za pomoc, odborné vedení, užitečné poznámky a připomínky jak k teoretické a praktické části této práce, tak i k vyhodnocování dat. Dále děkuji MVDr. Pavlovi Kulichovi z Výzkumného ústavu veterinárního lékařství za ochotu a rychlé provedení měření na TEM.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Kompozitní materiály	8
2.1.1	Plnivo PMC	8
2.1.1.1	Silika	9
2.1.2	Matrice PMC	9
2.1.2.1	Polypropylen	9
2.1.3	Technologie výroby částicových kompozit	11
2.2	Morfologie semikrystalických polymer	11
2.2.1	Amorfni polymerní látky	12
2.2.2	Semikrystalické polymerní látky	12
2.2.3	Morfologie PP	13
2.3	Krystalizace polymer	15
2.3.1	Studium kinetiky krystalizace	17
2.3.2	Studium krystalizace pomocí POM	18
2.3.3	Studium krystalizace pomocí DSC	19
3	Experimentální část.....	21
3.1	Materiál	21
3.2	Příprava vzorků nanokompozit	22
3.3	Izotermní krystalizace – Měření rychlosti růstu sférolit	25
3.3.1	Postup	25
3.4	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) siliky	27
3.5	Termogravimetrická analýza (TGA) nanokompozit	27
4	Výsledky a diskuse.....	28
4.1	TEM siliky	28
4.2	TGA nanokompozit	29
4.3	Izotermní krystalizace – Měření rychlosti růstu sférolit	30
4.4	Morfologie částicových kompozit	38
5	Závěr.....	62
6	Seznam použité literatury.....	63
7	Seznam použitých zkratk a symbol	66

1 ÚVOD

Polymerní kompozitní materiály se díky své možnosti manipulace s vlastnostmi v široké škále pouhým „namícháním“ vhodného složení staly neododdělitelnou součástí lidského života. Dnes prakticky již neexistuje žádný předmysl, žádné odvětví, ve kterém by kompozity nenašly uplatnění.

Syntetické polymerní materiály, neboli plasty, nebyly dlouho komerčně dostupnými materiály. Až během 50. let 20. století, kdy se začala rozvíjet petrochemie, se začala rozvíjet jejich výroba. Důvodem k tomu bylo to, že výchozími látkami pro výrobu plastů jsou vedlejší produkty zpracování ropy na pohonné hmoty. Lidé si rychle uvědomily, že tyto materiály jsou snadno zpracovatelné a rychle je začali používat jako matrice kompozitů.

Polymerní kompozity se používají stále častěji a častěji, dnes si bez nich svět už ani nedovedeme představit. Odvětví polymerních nanokompozitů je však stále relativně mladé. Je tedy žádoucí zabývat se o vlastnostech těchto materiálů v závislosti na typu, množství, tvaru, velikosti a úpravě nanoplňiva. Jako matrice se používají široce rozšířené polymery, jakými je například polymethylmethakrylát (*PMMA*), polykarbonát (*PC*) a polyolefiny, tedy polypropylen (*PP*) a polyethylen (*PE*).

V této práci je studován vliv nanočástic na rychlost izotermické krystalizace izotaktického *PP* in situ. Jako plnivo byla zvolena nanosilika, která je přemyslově cenově dostupná a jako plnivo termoplast se často používá. Přírodním studiem krystalizace se studuje nadmolekulární struktura materiálu, tedy morfologie, která souvisí s vlastnostmi výsledného materiálu. Studium struktury v závislosti na procesních podmínkách je nesmírně důležité nejen ve vztahu k výsledným vlastnostem, ale také z hlediska pochopení mechanismů, které vznikají určité struktury.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály, obecně, jsou materiály, které synergicky kombinují vlastnosti klasických materiálů, tedy polymerních materiálů, kovů a silikátů. Velkou výhodou kompozitů ve srovnání s tradičními klasickými materiály je to, že klasické materiály v téně poskytují diskrétní hodnoty vlastností, no u kompozitů je možné správnou kombinací výchozích materiálů dosáhnout široké škály jejich vlastností (tzv. šití materiálů na míru, neboli „material tailoring“) [1].

Co to tedy vlastně kompozit je? Je to materiál, který v sobě kombinuje alespoň dvě heterogenní fáze, přičemž jedna z těchto fází je spojitá – nazývá se matrice, a další přítomné fáze jsou v matici rozptýleny. Takovýto materiál má pak vlastnosti lepší než jeho jednotlivé výchozí složky. Základní dělení kompozitů je právě dle typu použité matrice, takže rozlišujeme kompozity s kovovou maticí (*MMC*), kompozity s keramickou maticí (*CMC*) a kompozity s polymerní maticí (*PMC*).

Dle rozptýlené fáze rozlišujeme kompozity vláknové a částicové. Jak název napovídá, u vláknových kompozitů plní funkci výztuže dlouhá i krátká vlákna (pro určení, zda-li je vlákno krátké nebo dlouhé, není důležité jeho absolutní délka, ale tzv. aspektní poměr, což je poměr jeho délky L k průměru D) [1]. Částicové kompozity jsou plněné částicemi určitého tvaru a velikosti. Dle rozměru výztuže a plniva dělíme kompozity na: makrokompozity (10^0 – 10^2 mm), mikrokompozity (10^0 – 10^2 μ m) a nanokompozity (alespoň jeden rozměr v nm).

Velmi rozšířené jsou kompozity s polymerní maticí. Jejich hlavní výhody jsou jejich nízká hustota, dobré mechanické vlastnosti a dle použité matrice také dobrá chemická odolnost a snadná zpracovatelnost. Dále vykazují dobrý útlum zvukových vln a prakticky nulový útlum elektromagnetických vln [1].

Jako matrice jsou používány termoplasty i termosety. Obecně lze říci, že termosety se vyztužují vlákny a termoplasty se plní částicemi. Na komerčním trhu jsou z *PMC* nejvíce zastoupené termosety vyztužené skelnými vlákny. Mezi nejčastěji používaná plniva *PMC* patří skleněné kuličky, silika, CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 , TiO_2 , ZrO_2 a saze.

2.1.1 Plnivo PMC

Plniva se používají z různých důvodů, především ale pro zlepšení mechanických vlastností, zlevnění výroby, zvýšení odolnosti hoření a dosažení elektrické vodivosti. Pro ovlivnění mechanických vlastností se používá například sklo, silika, TiO_2 , ZrO_2 a cílem je zlepšit modul pružnosti, pevnost, houževnatost, odolnost proti otěru a poškrábání. Zlevnění výroby se dosahuje plnivem, které neplní žádnou významnou funkci, pouze ve výrobku nahrazuje část dražšího polymeru bez významného zhoršení mechanických vlastností a je jím například CaCO_3 . Ke zlepšení odolnosti hoření se používají plniva, která se při vysokých teplotách rozkládají a jedním z rozkladných produktů je voda, která systému odebírá teplo, nebo CO_2 , který dusí plameny, například Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 . Elektrickou vodivost způsobují saze a rozptýlená plniva.

2.1.1.1 Silika

Obecně je silika i stejný oxid k emi itý. Dle způsobu výroby a použití existuje více druhů siliky. **Pyrogenní silika** se vyrábí spalováním chloridu k emi itého v kyslíkovo-vodíkovém plameni [3]. Vlastně nejde o spalování, ale o převezení chloridu k emi itého do plynné fáze, ve které za vysokých teplot reaguje s vodou za vzniku oxidu k emi itého a kyseliny chlorovodíkové. Oddělení siliky od kyseliny je snadné, protože kyselina zůstává v plynné fázi, zatímco silika je ve fázi pevné. Reakce výroby pyrogenní siliky je popsána rovnicí 1.



Pyrogenní silika je složena z kuliček SiO_2 , které k sobě přiléhají, tvoří tak různé chomáky, etíčky a aglomeráty. To souvisí s jejím využitím. Často se totiž přidává ke kapalinám, kde tyto aglomeráty drží pohromadě slabými vodíkovými můstky a zvyšují tak viskozitu kapaliny, která může být snížena aplikací smykového napětí. Po ukončení působení napětí, ale zase vzroste, protože se vodíkové můstky obnoví. Silika tedy dle z kapalin tixotropní směsí. Toho se využívá u kapalin, laků a nátěrů. Přídavkem siliky ke práškovým materiálům se zabrání jejich spékání. Pyrogenní silika se pro svoje dobré mechanické vlastnosti také hojně používá jako plnivo do polymerů [3].

Povrchově upravená silika se vyrábí z pyrogenní siliky a to tak, že se žádaný materiál povrchově úpravy rozpustí ve vhodném rozpouštědle, do kterého se následně nasype silika, promíchá se a rozpouštědlo se nechá odpařit.

2.1.2 Matrice PMC

Polymerní matrice má v kompozitech více funkcí. Jednak je to pojivo, udržující výztuž v požadovaném tvaru, dále pak zabráňuje mechanickému poškození výztuže a přenáší na výztuž působící vnější napětí. Neméně důležitý je fakt, že materiálu poskytuje velice snadnou zpracovatelnost, technologické postupy jsou shodné s postupy pro zpracování polymerů.

Jak již bylo zmíněno, jako matrice je možno použít jak termosety tak termoplasty. Výběr matrice závisí od požadovaných vlastností výrobku, hlavně výsledné pevnosti a tepelné a chemické odolnosti. Nemělo by být možné použít *PP* jako matici pro výrobek, který má být používán v prostředí xylenech par při teplotě 150 °C, protože za těchto podmínek by se daná matrice rozpouštěla. Z termoplastů se nejvíce používá *PE*, *PP*, polyamidy (*PA*), *PMMA*, *PC*, polyvinylacetát [2].

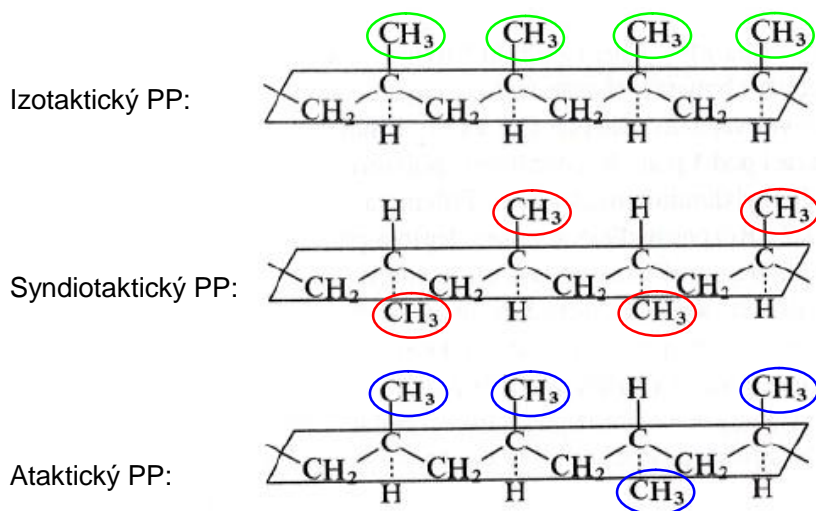
2.1.2.1 Polypropylen

Radikálovou nebo kationtovou polymerací propylenu lze získat pouze rozvětvené, ataktické, nízkomolekulární produkty. Teprve v roce 1954 přišel G. Natta na to, že některé katalyzátory Zieglerova typu vedou k získání vysokomolekulárního polymeru s vysokým bodem tání, pravidelnou strukturou a dobrými mechanickými vlastnostmi. *PP* se tedy začal vyrábět za pomoci Ziegler-Nattových katalyzátorů koordinací polymerací. Od té doby se stal významným polymerem. Masové produkci pomohlo také zefektivnění a zlevnění výroby pomocí nových katalyzátorů [4]. Na katalyzátorech první generace bylo možné vyrobit 3–5 kg *PP* na 1 g titanu obsaženého v katalyzátorech, u katalyzátorů třetí generace už bylo možné vyrobit více než jednu tunu *PP* na 1 g titanu obsaženého v katalyzátoru. Také takticita

produkt s vývojem katalyzátor stoupala. Tohle všechno přineslo výrazné úspory ve výrobě – odpadla potřeba čistit PP od zbytků katalyzátorů (20 % investičních nákladů), také odpadla potřeba odstranění ataktického podílu (16 % investičních nákladů). Novější katalyzátory dokonce umožňují řídit velikost zrn produktu, čímž odpadá potřeba jeho peletizace (20 % investičních nákladů).

Natta zdvojnásobil rozdíly v mechanických vlastnostech různých polypropylenů rozdílným uspořádáním bočních methylových jednotek. Stereochemickou strukturu PP lze znázornit tzv. planární formou, kdy atomy leží v rovině proložené základním řetězcem (obr. 1). U izotaktického PP leží všechny methylové skupiny na jedné straně této roviny (obr. 1 nahoře), u syndiotaktického leží střídavě na jedné a druhé straně této roviny (obr. 1 střed), u ataktického PP je jejich poloha statisticky náhodná (obr. 1 dole).

PP má široké využití v mnohých oblastech, jako například výroba vláken, filmů, obalů, použití v automobilovém průmyslu, výroba laboratorního vybavení, zdravotnických potřeb, potřeb pro domácnost, hračky ... Světová spotřeba PP v roce 1998 činila 28 mil. tun, podíl spotřeby pro jednotlivé aplikace v tomto roce uvádí tabulka 1 [4]. Naproti tomu spotřeba PP v roce 2009 činila 45,2 mil. tun [5].



Obr. 1: Stereochemická struktura polypropylenu [4]

Tabulka 1: podíl spotřeby PP v roce 1998:

Aplikace	%
Vlákna	22
Filmy	19
Obaly	17
Automobilový průmysl	10
Potřeby pro domácnost, hračky	7
Elektrotechnika	7
Ostatní	18

2.1.3 Technologie výroby ásticových kompozit

ásticové kompozity lze vyrobit t emi technologiemi. První technologií je *in situ interkalace plniva*. Jedná se o zamíchání plniva do práškového monomeru nebo roztoku monomeru (plnivo musí být co nejvíc rozdispergováno, případně nabotnáno) a následně spuštění polymerační reakce. Vznikající polymerní et zce nebo sí vyplní prostor mezi plnivem. Vzhledem k povaze termoset je tato metoda jedinou možností pro výrobu PMC s termosetovými matricemi.

U termoplastových matric existují další dvě metody. Jedna z nich je *interkalace plniva v tavenině*. Tenhle způsob je v pr mýslu nejvíc používán, protože je jednoduchý, rychlý a účinný. Jeho nevýhodou může být náročnější dosažení homogenního rozptýlení plniva. Tento problém je výrazný při použití nanoplňiva. Při tomto postupu je třeba pamatovat na termickou degradaci polymerů a jejich oxidaci. Jestli není vysušené plnivo do matrice zamícháno těsně před zpracováním materiálu (třeba v šneku vstříkovače), je žádoucí k němu přidat vhodný stabilizátor.

Poslední možností výroby ásticových PMC je *roztoková metoda*. Při této metodě se matrice rozpustí ve vhodném rozpouštědle a přidá se plnivo, nejčastěji ve formě suspenze nebo roztoku. Po zamíchání je rozpouštědlo následně odpařeno. Velmi důležitá je dostatečná homogenizace plniva v matrici. Při tomto postupu je někdy nutné matrici zahřát na vyšší teplotu a pak je více než žádoucí přidání stabilizátoru. Tato metoda není vhodná pro průmyslnou výrobu, protože je zapotřebí používat relativně velké množství rozpouštědel. Pro laboratorní výrobu testovacích vzorků a sérií je však ideální [2, 6].

2.2 Morfologie semikrystalických polymerů

Slovo morfologie je v slovníku cizích slov obecně definováno jako nauka o tvaru. Lze ho také definovat jako nauku o struktuře, i formách, nebo také jako studium tvaru a struktury [7]. Ve slovnících jsou dále uvedena vysvětlení pro různé vědní obory, avšak žádný z nich není vztažen na problematiku polymerů nebo makromolekulární chemie.

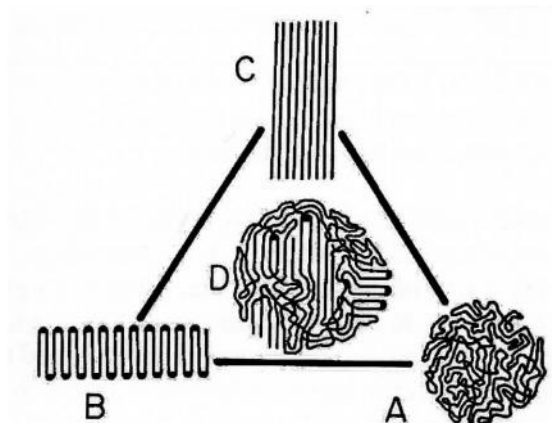
Pojem „morfologie polymerů“, poprvé zaveden kolem roku 1961 A. Kellerem, je v dnešní době synonymem pro nadmolekulární strukturu, která popisuje uspořádání molekul a makromolekul (MM) v prostoru, je tedy řádově vyšší než atomární i molekulární struktura. Morfologie polymerů představuje samostatné odvětví polymerní vědy, které se kromě studia polymerů schopných krystalizace zabývá také orientačními efekty, rozložením fází ve vícesložkových vícefázových polymerních materiálech a mechanismy vzniku těchto materiálů.

Stupeň uspořádání MM v prostoru může být různý. Existují systémy, kde se nevyskytuje žádné pravidelné uspořádání na delší vzdálenost (*amorfní* nadmolekulární struktura), systémy, kde existuje částečně pravidelné uspořádání (*semikrystalická* nadmolekulární struktura) a systémy, kde je uspořádání téměř pravidelné (*krystalická* nadmolekulární struktura). U polymerních semikrystalických struktur dále rozlišujeme tyto uspořádané útvary: lamela, vlákno, sférolit a shish-kebab.

Základní možnosti uspořádání polymerního et zce znázorňuje obr. 2 [7]:

Navzájem propletené et zce bez jakéhokoli uspořádání tvoří neuspořádaná klubka (A). Tento strukturní útvar se vyskytuje v roztoku, v tavenině a v amorfním stavu pod teplotou skelného přechodu (T_g). Lineární et zce a et zce s nízkým stupněm rozvětvení nebo malými bočními skupinami se mohou za vhodných podmínek skládat do krystalu (B) nebo je

možné je napímit (C). Výsledkem krystalizačního procesu z taveniny je však tvorba krystalit s různými dokonalými uspořádanými oblastmi, které jsou oddělené amorfní částí (D).



Obr. 2: Schematické modely uspořádaných polymerních struktur [7]

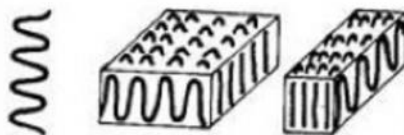
2.2.1 Amorní polymerní látky

Amorní polymery lze charakterizovat tím, že nevykazují difrakci rentgenového záření příslušnou krystalické struktuře a nevykazují termodynamický přechod prvního řádu příslušející tání. Polymery, které nejsou schopné krystalizovat se nacházejí v amorním stavu. Na druhou stranu existují také polymery, které jsou schopné krystalizovat, ale v amorním stavu se vyskytují v tavenině, tedy nad teplotou tání, například po prudkém ochlazení hluboko pod teplotu krystalizace.

Polymerní klubko představuje základní útvar amorní struktury. Je složeno ze vzájemně propletených *MM*; klubka se také navzájem prolínají. Jedná se o energeticky nejvýhodnější makromolekulární útvar. Také u amorního polymeru ale pozorujeme jistý stupeň orientace, kdy existuje uspořádání na velmi krátkou vzdálenost, tedy nejpravděpodobnější vzdálenost mezi sousedními atomy (vazebná vzdálenost), vzdálenost k nejbližšímu sousedu v polymerním řetězci a vzdálenost sousedních řetězců při jejich nejbližším přiblížení.

2.2.2 Semikrystalické polymerní látky

Ne každá *MM* je schopná se uspořádat na delší vzdálenost. Za vhodných podmínek to do určité míry dokáže *MM* bez dlouhých postraních v tvrdé a objemných skupinách. Podmínky vhodné pro uspořádávání (krystalizaci) představuje roztok, kde je koncentrace *MM* relativně nízká. Dlouhé řetězce mají tendenci uspořádat se paralelně, přičemž se vždy po určité délce ohýbají (skládají) a vzniká **lamela**. Jedná se o trojrozměrný destičkovitý útvar (obr. 3).



Obr. 3: Schéma skládaných řetězců tvořících lamely [8]

Sférolit je centrálně symetrický strukturní útvar dosahující průměru cca 0,1–1 mm rostoucí ze zárodku. Právě počet zárodků, rychlost jejich vzniku a jejich struktura řídí nadmolekulární strukturu polymeru a jeho vlastnosti. Pokud zárodek vznikne za izotermálních podmínek, má ve všech směrech srovnatelné rozměry a hned od počátku roste ve všech směrech rovnoměrně. Vzniká *radiální kulový sférolit*. Zárodek vzniklý za neizotermní teploty preferuje růst lamel ve směru jeho délky, vytváří se a vytváří snopeč, který dále roste, rozšiřuje se, až dojde k jeho uzavření. Růst dále pokračuje rovnoměrně ve všech směrech. Vzniká sférolit s chomákovitou strukturou nazývanou *dendritický sférolit* nebo dendrit.

Sférolit je základním strukturním útvarům semikrystalických polymerů. Do této struktury se skládají například zce *iPP*, *HDPE*, *PA*, *PET*, *PEEK*, *iPS* [9], *PLLA*. Sférolitická struktura se nejčastěji sleduje pomocí polarizační optické mikroskopie (*POM*) při krystalizaci z taveniny nebo krystalizaci, pro něž které polymery se využívá rastrovací elektronové mikroskopie (*SEM*) [10, 11, 12]. Lamelární strukturu je možno zobrazit pomocí transmisní elektronové mikroskopie (*TEM*) [9, 11, 13] například mikroskopie atomárních sil (*AFM*) [14, 15]. *POM* snímky sférolitů *PE* lze nalézt v [11, 16], snímky *PLLA* v [17] a snímky kopolymeru *PLLA-b-PEG* v [14].

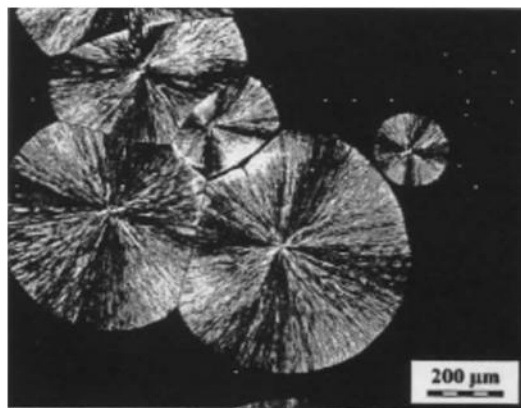
2.2.3 Morfologie PP

Polypropylen je semikrystalický plast, který se může nacházet ve čtyřech krystalografických modifikacích. Strukturní typy *PP* jsou uvedené v tabulce 2. *PP* se nejčastěji vyskytuje v monoklinické modifikaci zvané „ α “.

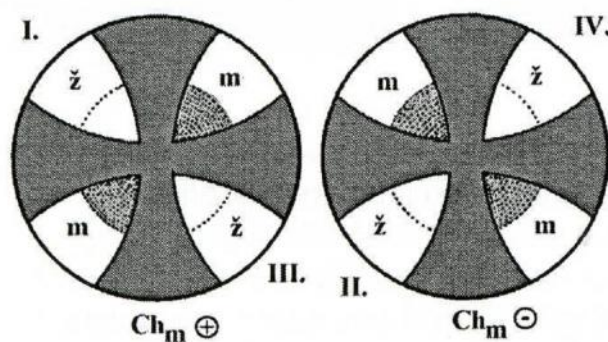
Pod polarizačním optickým mikroskopem (*POM*) byly rozlišeny čtyři typy sférolitů označené I-IV [18], vykazující Maltézský kříž (obr. 4). V tabulce 3 je uvedený jejich vztah ke krystalografické modifikaci a také jsou zde uvedeny podmínky jejich vzniku. Vznik typů III a IV je podmíněn nízkou krystalizační teplotou a rychlým chlazením. Zárodky těchto typů vznikají pomalu, ale vzniklé zárodky pak už rostou rychle.

Komerční *PP* v téně nevykazuje jeden typ sférolitů, ale smíšené sférolity. Tyto sférolity nevykazují Maltézský kříž a jsou přechodem mezi typem I a II.

Sférolity typu I a II a také smíšené sférolity, v etně odlišné struktury od je na *POM* možné velmi snadno určit s použitím sádrovcové zpožovací destičky, kdy jsou jednotlivá ramena Maltézského kříže zbarvena žlutě a modře v přesném pořadí (typ I, II) jak je to znázorněné na obr. 5 [18] nebo náhodně (smíšené typy). Struktura vykazuje vysoký stupeň dvojlohu a od struktury se nápadně liší. Z mineralogického hlediska patří sférolity do skupiny jednoosých krystalů a zpožovací destička slouží k určení dvojlohem daného optického charakteru (tabulka 3).



Obr. 4: Sféroility polyethylenoxidu vykazující Maltézský kříž [7]



Obr. 5: Charakteristické zbarvení sférolitů za použití sádrovcové destičky [18]

Tabulka 2: Krystalografická modifikace PP

Krystalografická struktura PP	Název	Poznámka
Monoklinická		Nejčastější výskyt
Hexagonální		Příležitostně výskyt v malém množství
Triklinická	γ	Vzniká za vysokého tlaku
	δ	V PP s velkým podílem amorfni fáze

Tabulka 3: Charakterizace různých typů sférolitů PP

Typ sférolitu PP	Struktura	Dvojlohm	Izotermní teplota krystalizace [°C]
I		Pozitivní	< 134
Smíšený		Pozitivní/negativní	134 - 138
II		Negativní	> 138
III		Negativní	<122
IV		Negativní	132 - 136

Optický charakter a dvojlom struktury *PP* je dán existencí a rozsahem v tvení radiálních lamel, k n muž nedochází u struktury. Bylo pozorováno, že k v tvení lamel dochází u *PP* pod úhlem 80 a 100°. Radiální lamely generují negativní dvojlom sférolitu, jako je tomu v p ípad struktury. V tve, neboli tangenciální lamely generují pozitivní dvojlom. P ítomnost tangenciálních lamel redukuje negativní dvojlom a v p ípad , že je jich velké množství, m že dojít ke zm n na pozitivní dvojlom. Sférolity typu I a II (tabulka 3) jsou rozlišitelné díky r znému stupni rozv tvení; sférolity bez bo ních v tví vykazují typ II a sférolity, které obsahují p íbližn 1/3 v tví, jsou opticky izotropní (nevykazují dvojlom) [19, 20, 21]. Sférolity *PP* v -struktu e jsou složeny ze širokých, rovnob žné uspo ádaných lamel stohovaných na sebe.

2.3 Krystalizace polymer

Krystalizace polymer je d j, p i kterém se *MM* skládají do uspo ádaných (krystalických) útvar . Nej ast jším krystalickým útvarem jsou sférolity, vznikající p i krystalizaci z taveniny nebo koncentrovaného roztoku. R st sférolit je v po áte ních stádiích závislý p ednostn na tom, jak vzniká jeho zárodek (monokrystal) [7]. Struktura zárodk , jejich po et a rychlost jejich vzniku a r stu ídí nadmolekulární strukturu a tím i vlastnosti polymer . Nejd ležit jší prom nnou v celém procesu je teplota krystalizace a rychlost chlazení pop . podchlazení.

Rozlišujeme *krystalizaci izotermní* a *neizotermní*. Izotermn vzniklý zárodek má srovnatelné rozm ry ve všech sm rech a hned od po átku roste ve všech sm rech rovnom rn . Vzniká tak radiální kulový sférolit (obr. 6). P i jejich r stu dochází k v tvení nebo ohybu lamel (pop . obojí) a tak se prostor rovnom rn zaplní. K v tvení lamel dochází pod úhlem charakteristickým pro každý polymer. Kone ná velikost sférolit je nep ímo úm rná koncentraci zárodk . P i malých podchlazeních (krystaliza ní teplota je vysoká a blízká teplot tání) dochází k pomalému r stu malého množství dokonalých sférolit , dosahujících velké rozm ry.

Naproti tomu zárodek vzniklý za neizotermní teploty preferuje r st lamel ve sm ru jeho délky, v tví se a vytvá í snopec, který dále roste, rozši uje se, až dojde k jeho uzav ení. R st dále pokračuje rovnom rn ve všech sm rech. Vzniká sférolit s chomá kovitou strukturou nazývanou dendritický sférolit nebo dendrit. Dendrity vznikají p i rychlé krystalizaci. Proces r stu dendritu je schématicky znázorn n na obr. 7.

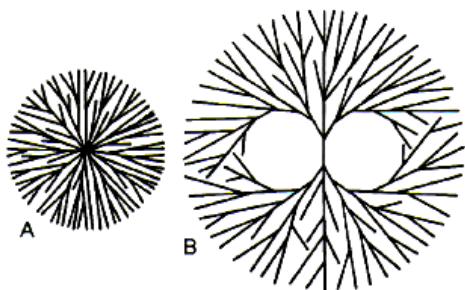
P i izotermní krystalizaci rozlišujeme dva typy mechanism nukleace: termální a atermální. *Termální nukleace* (homogenní, náhodná) znamená, že po ochlazení taveniny na teplotu krystalizace se po ur ité dob vytvo í ur itý po et zárodek , který však není kone ný a s asem dál náhodn roste. P i *atermální nukleacii* (heterogenní, predeterminovaná) dochází ke vzniku ur itého po tu zárodk , který se dál s asem nem ní. Doba, po níž zárodky vzniknou a také jejich koncentrace u obou mechanism závisí od krystaliza ní teploty, pop . od p ítomnosti nuklea ních inidel. Jen z ídkakdy se uplat uje jen jeden z t chto mechanism , obvykle dochází k jejich vzájemnému p sobení.

Za izotermních podmínek roste polom r sférolitu s asem lineárn , rychlost r stu je tedy konstantní. Tohle neplatí, je li viskozita taveniny i roztoku nízká, anebo je difúzní p ísuv krystalizujícího materiálu stericky omezený [7]. Závislost rychlosti r stu sférolitu na teplot vykazuje *zvonovou k ivku*, které maximum leží p íbližn uprost ed mezi teplotou skelného p echodu (T_g) a rovnovážnou teplotou tání. Zvonová k ivka krystalizace izotaktického

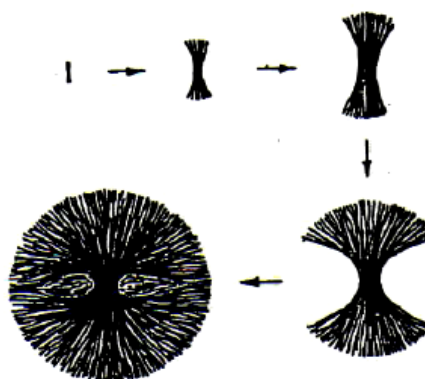
polystyrenu (*iPS*) a jeho směs s 15 a 30 % ataktického polystyrenu (*aPS*) je uvedena na obr. 8.

Při růstu sférolitu se uplatní dva základní mechanismy: (i) podchlazení, jakožto hnací termodynamická síla krystalizace a (ii) difúze krystalizujícího materiálu k rostoucímu povrchu sférolitu. Sférolity mohou vznikat jak na heterogenních zárodcích (částice plniva, vlákna, nukleární inidla, ale také nečistoty, které nejsou v polymeru žádoucí), tak na zárodcích homogenních (samotný polymer). V případě homogenní nukleace je krystalizace iniciována snadněji delšími teplotami. Při přidání heterogenních nukleárních inidel je možno snížit velikost sférolitu a tím modifikovat mechanické vlastnosti polymeru. Výsledná velikost sférolitu je daná vzájemnou vzdáleností zárodků a tato je daná koncentrací zárodků a poměrem rychlosti nukleace a růstu. Je-li nukleace pomalá k růstu, vzniká malé množství velkých sférolitů, naproti tomu rychlá nukleace vede ke vzniku velkého množství malých a nevyvinutých sférolitů.

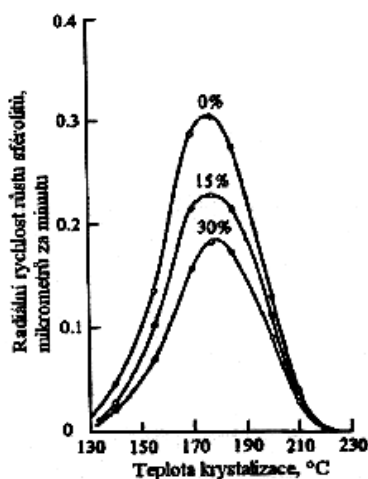
Sférolitická krystalizace vždy probíhá ve dvou stádiích [7]. Nejprve dochází k primární krystalizaci, která je charakterizována radiálním růstem sférolitu a poté k sekundární krystalizaci, která probíhá později za primární růstovou frontou a způsobuje ztvrdnutí krystalitu (crystal thickening), vytváření vedlejších krystalických lamel a zdokonalování krystalitu (crystal perfection).



Obr. 6: Schéma radiálního kulového sférolitu [7]



Obr. 7: Schéma růstu dendritického sférolitu [7]



Obr. 8: Zvonová křivka rychlostí krystalizace *iPS* a jeho směsí s *aPS* [22]

2.3.1 Studium kinetiky krystalizace

Kinetika krystalizace se běžně vyhodnocuje buď z nárůstu krystalického podílu v průběhu krystalizace nebo z měření průměru rostoucích sférolitů. V prvním případě se proces krystalizace studuje pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), v druhém případě in-situ zaznamenáváním krystalizace pod POM.

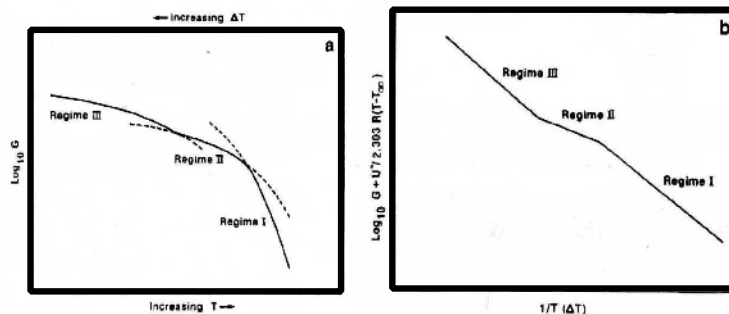
Krystalizační proces polymeru je řízen nukleací. Po vytvoření primárních zárodků je rychlost krystalizace ovlivněna dalšími nukleacími kroky a to povrchovou nukleací nebo sekundární nukleací [23]. Teorii sekundární nukleace popisuje **Lauritzen-Hoffmannova rovnice** (rovnice 2). Jedná se o popis krystalizace v závislosti na teplotě, který je daný dvěma faktory. Prvním je nukleární rychlost na substrátu a druhým je rychlost krystalizace sférolitu (pokrytí celého substrátu a povodních zárodků).

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[-\frac{K_g}{T_c(\Delta T)f}\right], \quad (2)$$

kde G je rychlost krystalizace sférolitu, G_0 je předexponenciální faktor, který v sobě zahrnuje teplotně nezávislé faktory jakým je např. molekulová hmotnost polymeru, U^* je aktivní energie pro transport segmentů molekul přes rozhraní tavenina-pevná látka, T_c je teplota krystalizace, T je teoretická teplota, při které ustává molekulární pohyb ($T = T_g - 30K$), K_g je nukleární konstanta, T je stupeň podchlazení ($T = T_m^0 - T_c$), f je korekční faktor variace teploty tání ($f = 2T_c/(T_m^0 + T_c)$) a R je univerzální plynová konstanta. Druhý exponenciální výraz rovnice reprezentuje příspěvek volné Gibbsovy energie na překonání kritického povrchu zárodku.

Jestliže krystalizace polymerního systému probíhá dle nukleární teorie Lauritzen-Hoffmann, má rovnice 2 lineární tvar, kde $[\ln G + U^*/R(T_c - T_\infty)]$ je vyneseno v závislosti na $1/T_c(\Delta T)f$. Rovnicí 2 je běžně vyhodnocována lineární závislost rychlosti krystalizace polymerních sférolitů.

Studium krystalizace polymeru na teoretické i experimentální úrovni v širokém rozsahu teplot ukázalo, že rychlost krystalizace s klesající teplotou roste, ale tento trend vykázal jeden, nebo dva přechody, jak je to znázorněno na obr. 9. Z obrázku je jasné, že existují tři různé termodynamické režimy krystalizace označené římskými číslicemi [24]. Rozdíly mezi těmito režimy jsou dány stupněm podchlazení a závisí na nukleární rychlosti a celkově pozorované rychlosti krystalizace při různých teplotách. Přechod mezi jednotlivými režimy je dán změnou vztahu mezi rychlostí krystalizace a rychlostí nukleace. Režim I převládá při vysokých teplotách blízkých teplotě tání, kde je G nejvyšší. Ke krystalizačnímu režimu III dochází při vysokých podchlazeních, kde je G nejmenší. Režim II leží mezi nimi.

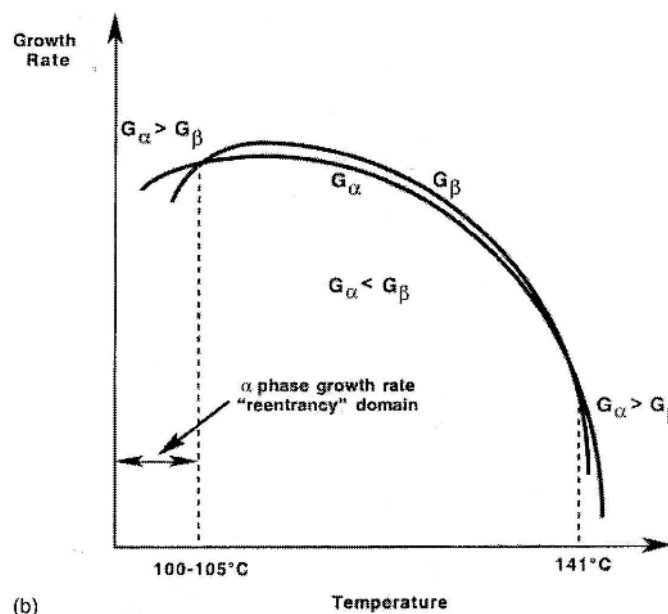


Obr. 9: Typické krystalizační kinetické křivky lamelárních polymerů zobrazující krystalizační režimy I, II a III [24]

V režimu I vzniká pouze pár zárodků, na kterých je přístek tloušťky a velikosti (poloměru) sférolitu mnohem rychlejší než tvorba nových zárodků. Režim II nastává, když dochází k vytvoření velkého množství zárodků dříve, než je kompletní jedna vrstvá sférolitu. Režim III nastává, když je vzdálenost sousedních nukleí redukována přibližně na několiknásobek šířky tyčinky skládajícího se polymerního řetězce.

Pechod z režimu I → II byl jasně dokázán při krystalizaci z taveniny u polyethylenu a také u poly(L-mlečné kyseliny). Pechod z režimu II → III byl pozorovaný u *iPP* a poly(oxymethylenu) [24].

Od roku 1958 se stal *iPP* komerčně dostupným a velmi užívaným polymerem a z toho důvodu u něj byla v rozsáhlém měřítku studována jeho morfologie a kinetika krystalizace. Krystalizace *iPP* vykazuje všechny tři režimy, přičemž pechod III → II nastává kolem teploty 137 °C, což zodpovídá podchlazení 48 °C a pechod II → I nastává kolem teploty 152 °C, kterému odpovídá podchlazení 56 °C, přičemž *iPP* s velkou molekulovou hmotností vykazuje pouze pechod III → II. Bylo zjištěno, že pechody mezi režimy neodpovídají hranicím mezi morfologickými typy [19]. Při r stovém pechodu z režimu II → III u -nukleovaného *iPP* byla vypořovávána změna rychlosti r stu modifikace a . V teplotním rozsahu 100–141 °C vykazuje rychlejší r st -fáze, mimo tento interval roste rychleji -fáze (obr. 10) [25].



Obr 10: R stový diagram *iPP* ve struktuře a [25]

2.3.2. Studium krystalizace pomocí POM

Studium krystalizace za pomoci POM a vyhívaného stolku je nejastěji prováděno za izotermických podmínek, jak tomu bylo v práci [26], kde byla studována rychlost krystalizace směsi *iPP*-*LDPE* při teplotách 129 a 135 °C. Bylo zjištěno, že rychlost r stu sférolit *iPP* nebyla ovlivněna přítomností inkluzí *LDPE* a to až do objemového podílu 50 %; *LDPE* byl zabudován do sférolit *iPP*. Za izotermních i neizotermních (konstantní rychlost chlazení) podmínek byl studován *iPP* a poly-L-laktid (*PLLA*) s cílem zkrátit dobu krystalizačního

procesu při vysokých teplotách a získat zvonovou křivku, tedy závislost rychlosti r na $\ln t$ sférolitu v širokém rozsahu krystalizačních teplot [27]. Při konstantním chlazení $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ byla sledována rychlost r na $PLLA$ v teplotním rozsahu $155\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17].

Základy optické polarizační mikroskopie (POM)

Optická mikroskopie (OM) je jednou ze dvou mikroskopických technik (druhou je elektronová mikroskopie), které vytváří obraz klasicky, tj. najednou pomocí oka [28]. Základními částmi optického mikroskopu jsou osvětlovací soustava a zobrazovací soustava. Na dráze světla mezi osvětlovací a zobrazovací soustavou je umístěn vzorek. Osvětlovací soustava pozůstává ze světelného zdroje a oka kondenzoru, zobrazovací soustava pak z oka objektivu a okuláru. Obraz je pozorován přímo okem, nebo fotografickým filmem i digitální kamerou. Součástí zobrazovací soustavy může být také dělící paprsku (angl. *beam splitter*), který rozděluje paprsek, který je pak možno pozorovat více z pohledů najednou nebo obměrně najednou (binokulární mikroskopy). U binokulárních mikroskopů je nutno mít na paměti, že obě oči vidí stejný obraz, nelze ho zaměňovat s mikroskopy, které mají dvě nezávislé optické soustavy a umožňují pozorování prostorového obrazu. Osvětlovací i zobrazovací soustava bývá uložena v tubusu, do kterého je možnost zavést další prvky, jako jsou různé komperzátory, filtry, optické destičky apod.

Speciálním případem OM je polarizační optická mikroskopie. Polarizační mikroskopy mají dva polarizační filtry: jeden z nich, zvaný polarizátor, který je uložen v oblasti kondenzoru, umožňuje osvětlovat vzorek lineárně polarizovaným světlem. Druhý, zvaný analyzátor, je uložen v zobrazovací soustavě. Zkřížení obou filtrů umožňuje pozorovat depolarizaci světla způsobenou vzorkem. Jejím důvodem může být přítomnost dvojlomných útvarů nebo rozhraní mezi útvary o různých indexech lomu. Jestliže alespoň částečně neznáme vzorek, nevíme s jistotou, který způsob depolarizace nastává, je možné jej identifikovat pomocí otočení stolku pro preparát. U polymerních sférolitů, vykazujících Maltézský kříž tvořený světlými a tmavými rameny, se s otáčením vzorku poloha světlých a tmavých ramen nemění.

2.3.3. Studium krystalizace pomocí DSC

Diferenční skenování kalorimetrie (DSC) se využívá pro nepřímé studium morfologie polymerních materiálů v průběhu krystalizace a po ní. Tato metoda je ke studiu krystalizace polymerů využívána často. Byla využita například v pracích [29, 30] pro studium rychlosti krystalizace kopolymeru *PP* s ethylenem (5, 6 %) při různých teplotách a závislosti na počtu recyklací simulovaných extruzemi. Dále byla využita pro studium vlivu opakovaného zpracování [29, 30], studium vlivu nukleace α -*iPP* [31, 32], studium strukturních přechodů – a – u *iPP* [33, 34], studium izotermní krystalizace *PLLA* v závislosti na různých teplotách a různé molekulové hmotnosti [10], studium krystalizačního chování *iPP* plněného elastomery při izotermických (různé teploty) a neizotermických (různé rychlosti chlazení) podmínkách [35], studium kinetiky krystalizace směsi *PP/LLDPE* [36].

Metodou DSC je možné získat informace o náročné krystalické podílu v směsi a definovat tak rychlostový zákon, který lze odvodit nezávisle na detailním modelu krystalizace. Teorie předpokládá rychlost podílu krystalické fáze ze zárodků až do momentu, kdy se proces zastaví. Rovnice popisující tento děj se nazývá **Avramiho rovnice** (rovnice 3).

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (3)$$

kde t je aktuální čas od začátku krystalizace, $\alpha(t)$ je objemový podíl krystalické fáze v čase t , k je konstanta pro zvolenou teplotu krystalizace, koeficienty k a n jsou závislé od mechanismu nukleace a r stu. Avramiho exponent k je závislý od typu krystalizace a je tedy nezbytné všimnout si mechanismu nukleace, který může být termální nebo atermální.

Probeh závislosti krystalického podílu na uplynulé době krystalizace vykazuje tři etapy: nábeh, r st a oblast nasycení. Jako hrubá charakteristika rychlosti krystalizace je často uveden poločas krystalizace, tedy doba, při které podíl krystalické fáze dosáhne poloviny maximálně dosažitelné hodnoty (poloviny hodnoty z oblasti nasycení). Poločas krystalizace je závislý na teplotě a na profilu chlazení taveniny. Je to důležitý materiálový parametr, který je využíván také v praxi.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ÁST

3.1 Materiál

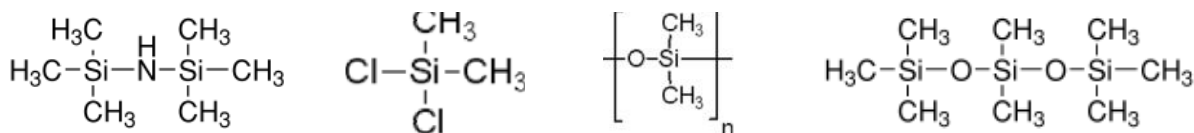
Matricí testovaných kompozitních materiál byl *iPP* GB005 (Mosten, Litvínov), u kterého byla pyknometricky stanovena hustota $0,903 \pm 0,011 \text{ g/cm}^3$. Matrice byla plněná silikou o hustotě $2,2 \text{ g/cm}^3$ s různými povrchy a různými povrchovými úpravami. Typy siliky použité jako plnivo jsou uvedené v tabulce 4. Pro označení jednotlivých typů siliky bylo použito indexové označení od výrobce (např. silika Cab-O-Sil TS-530 byla pro zjednodušení označena jako TS-530), pyrogenní silika byla označena písmenem P. Na obr. 11 jsou strukturní vzorce povrchových úprav silik [37]. U siliky Aerosil R106 výrobce sice udává povrchovou úpravu sloučeninou octametyldisiloxanem, ale patrně se jedná o překlep a silika byla upravena octamethyltrisiloxanem, protože octametyldisiloxan jako sloučenina nemůže existovat.

Z důvodu stabilizace *iPP* proti vzdušné oxidaci při izotermní krystalizaci byl tento stabilizovaný práškovým stabilizátorem Irganox B225 (Ciba). Tento stabilizátor je směsí dvou aktivních složek, Irgafos 168 a Irganox 1010, v poměru 1:1. Strukturní vzorce obou látek jsou na obr. 12 [38]. Výrobce pro stabilizaci polyolefinů doporučuje dávkovat 0,1–0,25 hm. % stabilizátoru. Z důvodu nízkých nákladů matrice byl stabilizátor dávkován z roztoku toluenu (Lach-Ner; $0,87 \text{ g/cm}^3$, teplota varu $110,2 \text{ °C}$) o koncentraci $0,8 \text{ mg/cm}^3$.

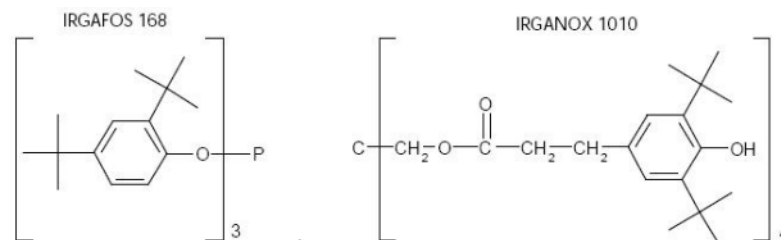
Vzorky nanokompozitů byly připravené roztokovou metodou a jako rozpouštědlo *iPP* byl použit xylen (Lach-Ner; $0,87 \text{ g/cm}^3$, teplota varu $136\text{--}143 \text{ °C}$).

Tabulka 4: Charakteristika použitých typů siliky dle materiálových listů výrobce

Silika	Výrobce	Měrný povrch [m^2/g]	Velikost částic [nm]	Povrchová úprava
Pyrogenní silika	Sigma Aldrich	290 ± 40	7	Bez úpravy
Cab-O-Sil TS-530	CABOT	220,8	submikronový	Hexamethyldisilazan
Cab-O-Sil TS-630	CABOT	247,1	submikronový	Dimethyldichlorsilan
Cab-O-Sil TS-720	CABOT	116,7	submikronový	Polydimethylsiloxan
Aerosil R106	Evonik Industries	250 ± 30	7	Octamethyldisiloxan



Obr. 11: Strukturní vzorce povrchové úpravy siliky, v pořadí: hexamethyldisilazan, dimethyldichlorsilan, polydimethylsiloxan, octamethyltrisiloxan [37]



Obr. 12: Strukturní vzorce aktivních látek stabilizátoru [38]

3.2 Příprava vzorků nanokompozitů

Vzhledem na fakt, že na mikroskopické pozorování rychlosti krystalizace semikrystalických polymerů stačí malé množství materiálu, nanokompozitní vzorky byly připravovány roztokovou metodou, která umožňuje přípravu malého množství vzorku při zachování identity používaných materiálů. V praxi je nejvyužívanější způsob přípravy částicových kompozitů interkalace plniva v tavenině, avšak u nanokompozitů je problém s homogenním rozptýlením plniva a pro velkou spotřebu materiálu není tento způsob vhodný pro laboratorní přípravu vzorků.

Pro přípravu nanokompozitů bylo nejdříve nutné připravit siliku, tedy co možná nejlépe ji vysušit. Silika byla sušená v sušárně BMT Venticell 111 s cirkulací vzduchu za atmosférického tlaku při teplotě 120 °C po dobu 24 hodin a následně ve vakuové sušárně BMT VacuCell 55 za tlaku 0,05 bar při teplotě 120 °C po dobu 24 hodin. Pokud nebylo siliku možné ihned zamíchat do rozpuštěného *iPP*, byla skladována v exsikátoru.

Granulát *iPP* o hmotnosti 0,4 g byl rozpouštěn ve 25 ml xylenu za stálého míchání na magnetické míchačce Lavat MM7 s ohřevem v uzavřené Erlenmeyerově bačce se zábrusem o objemu 100 ml. Zátka se zábrusem byla z dřevu dobrého utěsněná omotáním teflonovou páskou. Ukázalo se totiž, že mazadlo na zábrusy se do rozpouštěného *iPP* uvolnilo. K míchání bylo použito magnetické míchadlo oválného tvaru. Na magnetické míchačce byl zapnutý ohřev na přibližně 125 °C. Teplota byla ověřena experimentálně pomocí rtuťového teploměru a v průběhu přípravy vzorků několikrát namátkově ověřena pomocí bezkontaktního laserového teploměru. Důvodem byla skutečnost, že na míchačkách nelze nastavit požadovanou teplotu (není zde zpevňující vazba pro kontrolu teploty).

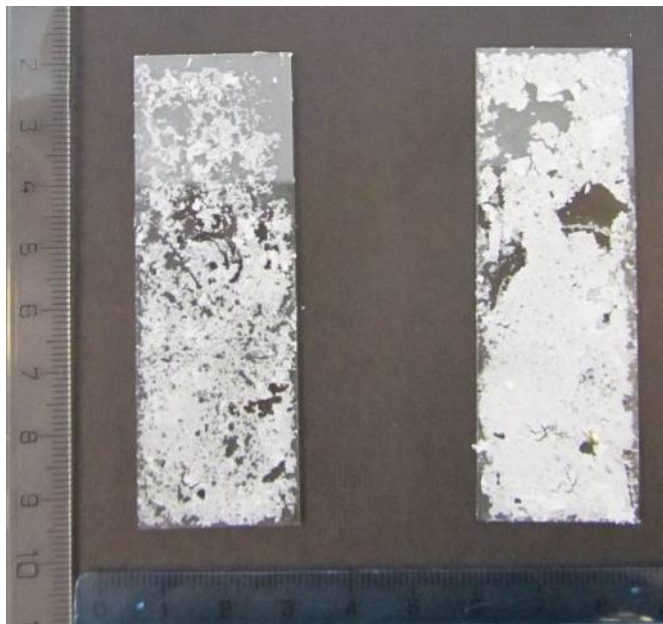
Po vizuální kontrole rozpouštění veškerého *iPP*, což trvalo cca 35–40 min, byla směs ponechána ještě 15 min při stejných podmínkách, aby bylo jisté, že se doopravdy rozpustil všechen *iPP*. Po této době byl ke směsi přidán 1 ml roztoku stabilizátoru v toluenu. Tento byl připraven rozpouštěním 10 mg stabilizátoru ve 12,5 ml toluenu. Tohle množství stabilizátoru odpovídá koncentraci přibližně 0,2 hm. %. Bačka byla ponechána otevřená několik sekund, aby se toluen odpařil a následně byla do směsi přidána suspenze siliky v 15 ml xylenu. Navážky siliky pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 5. Silika byla navážována na analytických vahách Mettler Toledo ML 204. Kádinka, ze které byla přidána suspenze siliky, byla ještě vypláchnutá malým množstvím xylenu (cca 5 ml) a tento byl rovněž vylitý do směsi. Erlenmeyerova bačka byla znovu uzavřena a směs byla ponechána na magnetické míchačce za stejných podmínek po dobu jedné hodiny. Po této době byla Erlenmeyerova bačka se směsí umístěna do ultrazvukové vany Kraintek K-5, která byla dopředu vyhřátá na 80 °C, a byl zapnut ultrazvuk na dobu 15 min.

Po homogenizaci v ultrazvuku byla směs nalita na acetonem umytá a osušená mikroskopová sklenička, která byla umístěna do sušárny při teplotě 110 °C na dobu 30 min s cílem odstranit rozpouštědlo. Vzorky byly před testem krystalizace uchovávány v uzavřených polyetylenových sáčkách na tmavém místě. Vzorky byly označeny tak, že na nich bylo uvedeno označení siliky a její obsah (např. TS-530_6%). Ukázka vzorku nanokompozitu TS-530_2% a TS-720_4% je zobrazena na obr. 13. Postup přípravy všech vzorků byl stejný, aby bylo zajištěno, že rozdíly v procesu krystalizace jednotlivých vzorků jsou dány jen typem a objemovým zlomkem použité siliky. S každým použitým typem siliky bylo do matrice přidáno 0, 2, 4, a 6 obj. % siliky.

Postup přípravy byl zdokumentován fotograficky. Na obr. 14 jsou zachycené jednotlivé kroky přípravy: a) rozpouštění *iPP* v horkém xylenu, b) pipetování stabilizátoru, c) přilévání suspenze siliky, d) míchání směsi, e) ultrazvukování směsi, f) lití na skleničku, g) umístění do sušárny

Tabulka 5: Navážka siliky

Objemový zlomek [%]	Navážka [mg]
0	0
2	19,9
4	40,6
6	62,2



Obr. 13: Snímek vzorků nanokompozitů TS-530_2% (vlevo) a TS-720_4% (vpravo)

a)



b)



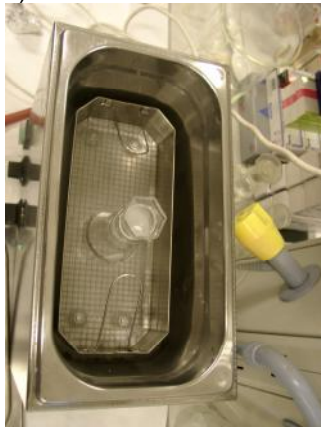
c)



d)



e)



f)



g)



Obr. 14: příprava vzorků : a) rozpouštění IPP v horkém xylenu, b) pipetování stabilizátoru, c) přilévání suspenze siliky, d) míchání směsi, e) ultrazvukování směsi, f) lití směsi na mikroskopová sklínka, g) umístění sklínek do sušárny

3.3 Izotermní krystalizace – Měření rychlosti růstu sférolit

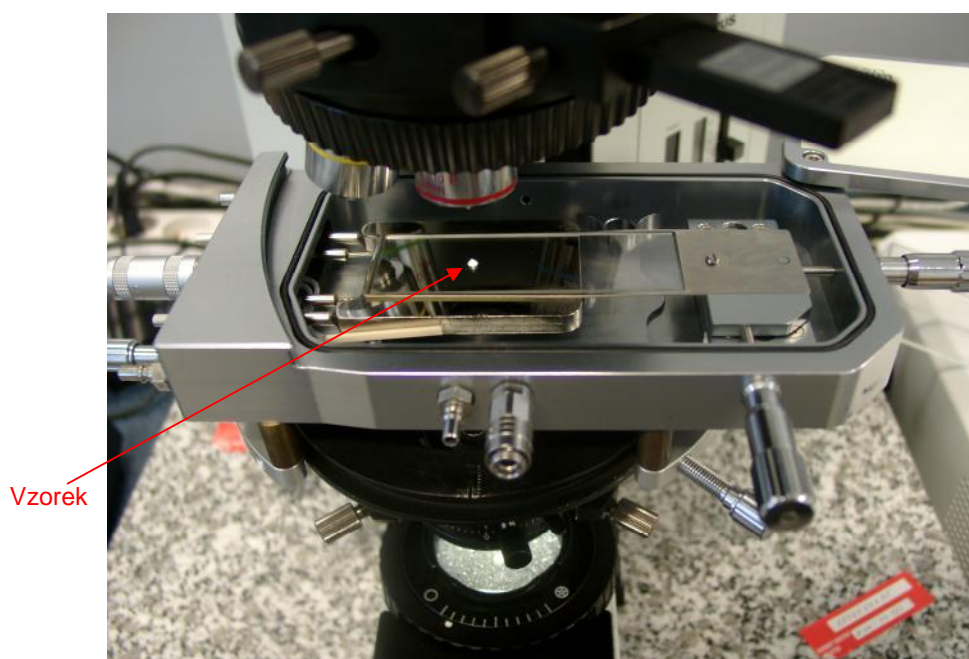
Rychlost izotermní krystalizace nanokompozit byla vyhodnocena ze změny průměru sférolit v čase. Růst sférolit nanokompozitu byl sledován pomocí optického polarizačního mikroskopu BX50, Olympus, vybaveného vyhledávacím stolem LTS350, Linkam a digitálním fotoaparátem Camedia C5060, Olympus. Poslední jmenovaný byl použitý ke snímání vzhledu krystalizující taveniny v časových intervalech 15 s až 1 min. Snímky byly pořízeny ve střední (640×480) a vysoké (1600×1200) kvalitě. Proces růstu sférolit byl přiblížen objektivem s dlouhou pracovní vzdáleností a zvětšením 50krát, celkový obraz vzorku po krystalizaci pak objektivem se zvětšením 4krát. Izotermní krystalizace byla provedena při teplotách 136, 138, 140 a 142 °C pro všechny typy vzorků.

Vyhledávací stolek byl ovládán přes terminál Linkam TMS94 pomocí softwaru Linksys32 (verze 1.8.9). Zobrazení živého obrazu a jeho ořezání pro účely snímkování bylo možné díky softwaru MicroSoft® VidCap (verze 5.1). Podmínky snímkování byly nastaveny v softwaru analiSIS docu (verze 5.0), který byl použit pro měření průměru sférolit. Průměr sférolit byl určen s přesností 0,16 μm pro vysokou kvalitu a 0,39 μm pro střední kvalitu při použití objektivu 50krát.

Za účelem pořízení snímků dobrého jasu a kontrastu byly využívány všechny typy filtrů mikroskopu, tedy LBD, ND6, ND25 a za účelem určení typu sférolit byla použita sádrovcová zpožovací destička U-TP 530, Olympus. Filtr LBD přizpůsobuje teplotu chromatinosti světelného zdroje teplotě chromatinosti denního světla, ND filtry jsou filtry neutrální, které slouží ke snížení množství světla procházejícího objektivem bez změny jeho zabarvení a zpožovací sádrovcová destička vymezuje vlnovou délku 530 nm a objekty zbarvuje primárně do červené, při emě u dvojlomných vzorků dochází ke změně zbarvení.

3.3.1 Postup

Pomocí žiletky byl z mikroskopového sklíčka seškrábnutý malý kousek vzorku (cca 1,5×1,5 mm) a tento byl umístěn na ořezané podložní sklíčko na desce vyhledávacího stolu. Snímek mikroskopu a vyhledávacího stolu je spolu se vzorkem připraveným k měření uvedený na obr. 15. Následně byl vyhledávací stolek uzavřen a bylo spuštěno vyhívání rychlostí 15 °C/min na teplotu 220 °C. Po dosažení této teploty byla tavenina přikryta ořezným krycím sklíčkem, které bylo na vzorek lehce přitisknuté tak, aby vznikl tenký film vhodný pro mikroskopické pozorování. Protože při tvorbě tenkého filmu došlo k mírnému ochlazení taveniny, byl vzorek při 220 °C ponechán po dobu 5 min, aby byl zcela roztavený. Následně byl vzorek ochlazen rychlostí 20 °C/min na požadovanou teplotu krystalizace (136, 138, 140 a 142 °C), při které byl ponechán, dokud sférolity nezaplnily zorné pole PC, tedy plochu o rozměru 248×186 μm. Časové intervaly záznamu růstu sférolit byly zvoleny s ohledem na rychlost krystalizace při jednotlivých teplotách a na obsah siliky (tabulka 6).



Obr. 15: Horní snímek zobrazuje mikroskop BX50, Olympus s vyhlídaným stolem LTS350, Linkam; dolní snímek zobrazuje vnitřní část vyhlídaného stolu se vzorkem na podložním skle

Tabulka 6: Intervaly snímkování procesu krystalizace při všech izotermních teplotách u všech vzorků

	136 °C	138 °C	140 °C	142 °C
istý iPP	30 s	30 s	30 s	30 s
P_2%	15 s	15 s	10 s	15 s
P_4%	15 s	15 s	10 s	15 s
P_6%	10 s	15 s	10 s	15 s
TS-530_2%	15 s	15 s	15 s	15 s
TS-530_4%	15 s	15 s	15 s	15 s
TS-530_6%	15 s	15 s	15 s	15 s
TS-630_2%	15 s	20 s	30 s	30 s
TS-630_4%	15 s	15 s	15 s	30 s
TS-630_6%	15 s	15 s	15 s	30 s
TS-720_2%	15 s	15 s	15 s	15 s
TS-720_4%	15 s	15 s	60 s	15 s
TS-720_6%	15 s	15 s	15 s	15 s
R106_2%	15 s	15 s	15 s	15 s
R106_4%	15 s	15 s	15 s	15 s
R106_6%	15 s	15 s	15 s	15 s

3.4 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) siliky

Struktura jednotlivých typů siliky (velikost a tvar) byla pozorována na TEM mikroskopu Morgagni 268, Philips (urychlovací napětí 90 kV, max. zvětšení 180 000krát). Vzorky siliky byly k TEM pozorování připraveny ve formě suspenze v ethanolu (Lach-Ner, 96 %) a rozdispergovány v ultrazvuku po dobu 5 min.

3.5 Termogravimetrická analýza (TGA) nanokompozitů

Obsah siliky ve všech vzorcích byl přesně zjištěn pomocí TGA. Na tuto analýzu byly vzorky seškrábnuty z podložního skla a napichovány do korundové pánvičky. TGA měření bylo prováděno na přístroji TGA Q500 firmy TA Instruments v proudu dusíkové atmosféry 60 ml/min, při ohřevu rychlostí 20 °C/min na teplotu 550 °C.

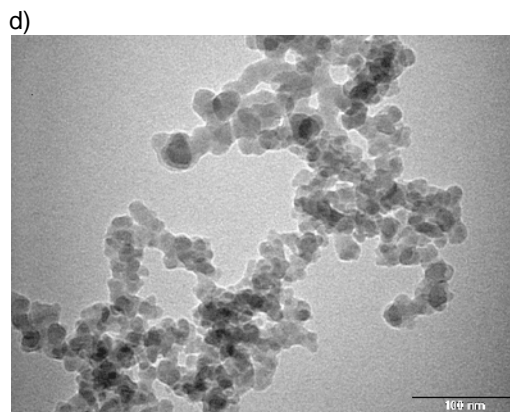
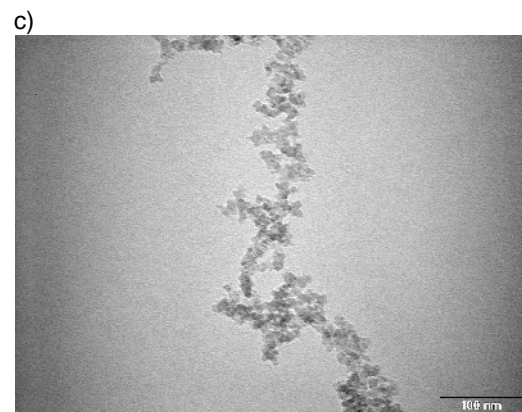
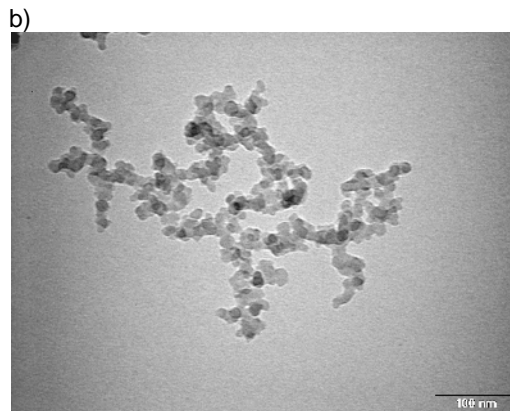
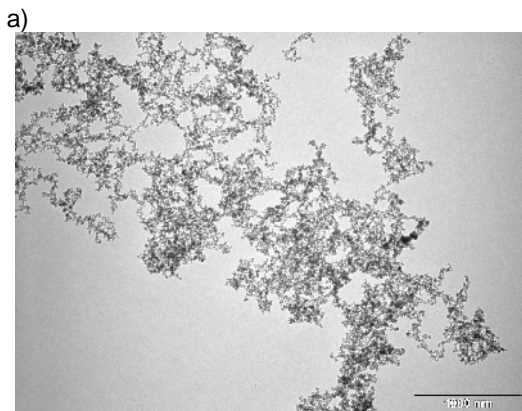
4 VÝSLEDKY A DISKUSE

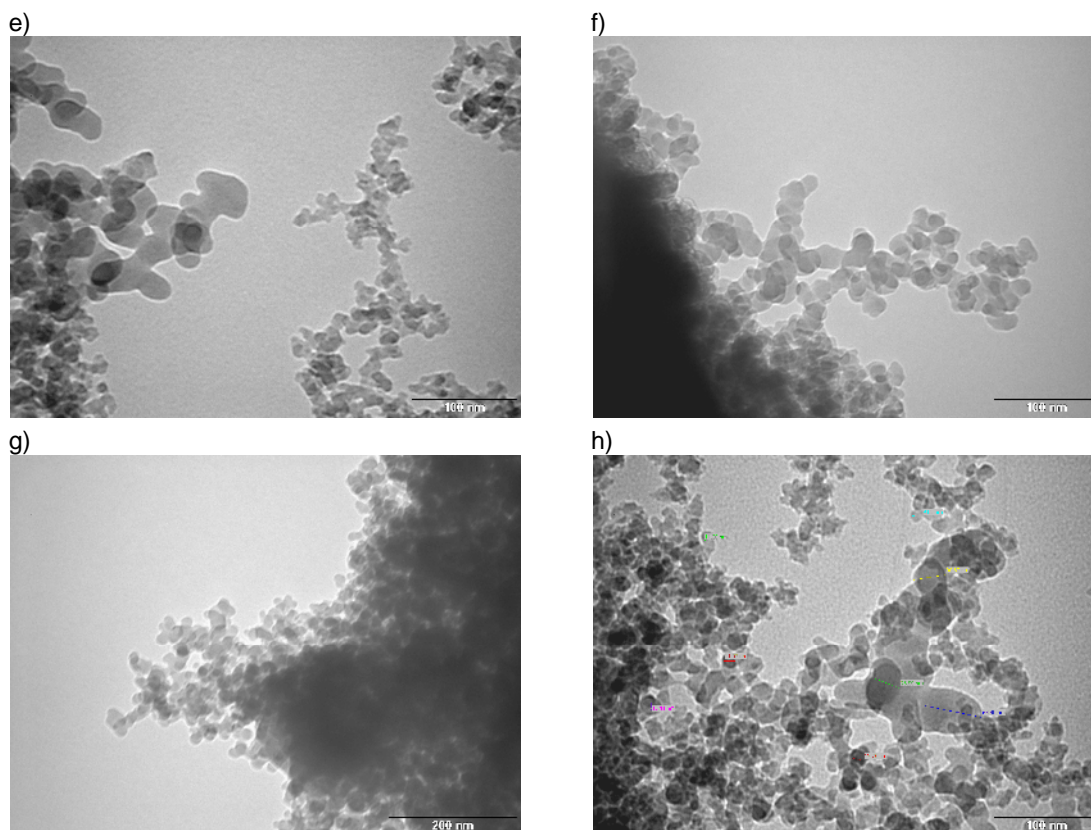
4.1 TEM siliky

Obrazová analýza TEM snímků všech typů siliky ukázala, že velikost částic byla maximálně desítky nanometrů a tvar byl kulový, jak je viditelné na obr. 16. I když byly vzorky siliky pro TEM pozorování připravené ve vysoké koncentraci, podařilo se najít místa s rozlišitelnými jednotlivými částicemi siliky. U všech typů siliky částice tvořily agregáty nebo shluky vzhledu síť. Zvlášť vysoká koncentrace byla u siliky R106, kde téměř nebylo možné najít místo s oddělenými částicemi siliky (obr. 16g). Submikronová silika (dle výrobce) všeobecně vykazovala velkou distribuci velikosti průměru částic a to 10–60 nm, jak bylo určeno obrazovou analýzou (obr. 16h). Hodnoty průměru částic jednotlivých typů siliky jsou uvedené v tabulce 7. Průměr byl měřený u různých velikých částic s cílem postihnout distribuci.

Tabulka 7: Velikost částic siliky změřené na TEM snímcích

Typ siliky	Pyrogenní	TS-530	TS-630	TS-720	R106
Průměr siliky [nm]	7–8 15	16–20	10 15 30 60	13	13 17 20





Obr. 16: Tem snímky siliky a) TS-720, b) TS-720, c) pyrogenní silika, d) TS-530, e) TS-630, f) R106, g) R106, h) TS-630 v etn obrazové analýzy

4.2 TGA nanokompozit

Z výsledk TGA, které jsou uvedeny v tabulce 8, je vidět znatelný rozptyl hodnot obsahu siliky proti navažovaným množstvím. Je pravděpodobné, že tohle je způsobeno nehomogenním rozložením siliky ve vzorcích. Nehomogenita může být způsobena nedostatečnou účinností ultrazvukování, nebo nízkou teplotou při ultrazvukování. Až na vzorek s pyrogenní silikou s obsahem 6 % a všeobecně u vzorků s obsahem siliky 4 % je však vidět, že hodnoty obsahu siliky více méně odpovídali naváženým množstvím. Je však třeba si uvědomit, že k testům krystalizační rychlosti byly použity vzorky o hmotnosti rádově 100krát nižší.

Tabulka 8: Obsah siliky v nanokompozitech z TGA analýzy

Vzorek	Obsah siliky [obj. %]	Vzorek	Obsah siliky [obj. %]
istý iPP	0	TS-630_4%	3,09
P_2%	1,54	TS-630_6%	5,78
P_4%	2,46	TS-720_2%	2,11
P_6%	2,34	TS-720_4%	3,47
TS-530_2%	3,27	TS-720_6%	5,48
TS-530_4%	4,14	R106_2%	2,11
TS-530_6%	5,15	R106_4%	3,08
TS-630_2%	1,92	R106_6%	6,53

4.3 Izotermní krystalizace – Mění rychlosti růstu sférolit

Rychlost růstu sférolit matrice, tedy iPP , byla vyhodnocena ze závislosti rostoucího průměru sférolit na čas jako směrnicí této závislosti.

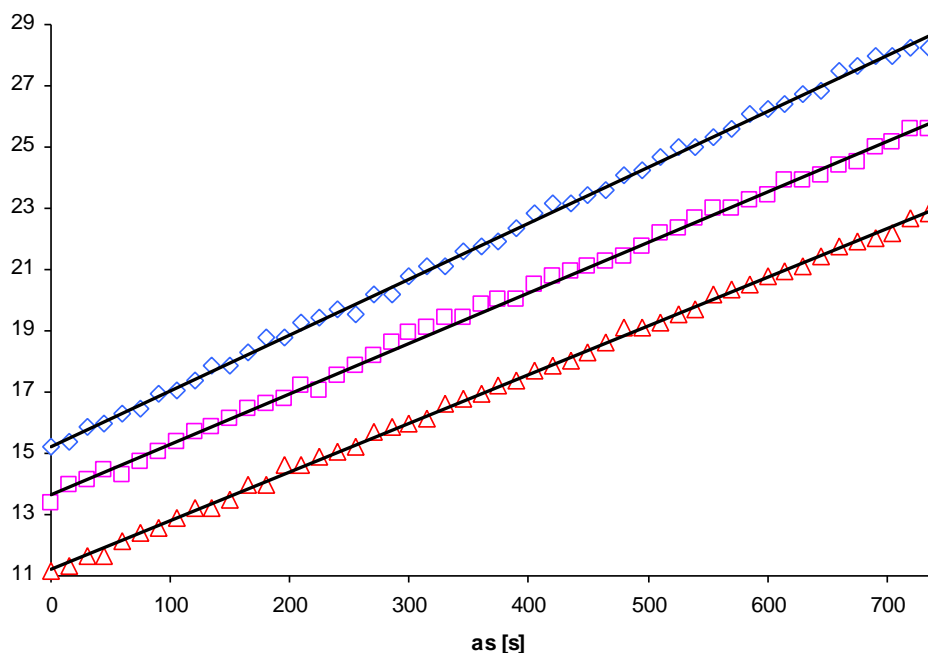
Poloměr sférolitů s časem rostl v rámci každého vzorku lineárně, jak je ukázáno na příkladu růstu sférolit ve vzorku TS-720_2% při teplotě 140 °C na obr. 17.

Zvážení poloměru sférolit bylo lineární také u všech vzorků obsahujících stejné množství siliky při různých krystalizačních teplotách, jak je ukázáno na obr. 18. Z tohoto obrázku je vidět, že s rostoucí teplotou rychlost růstu krystalizace klesá.

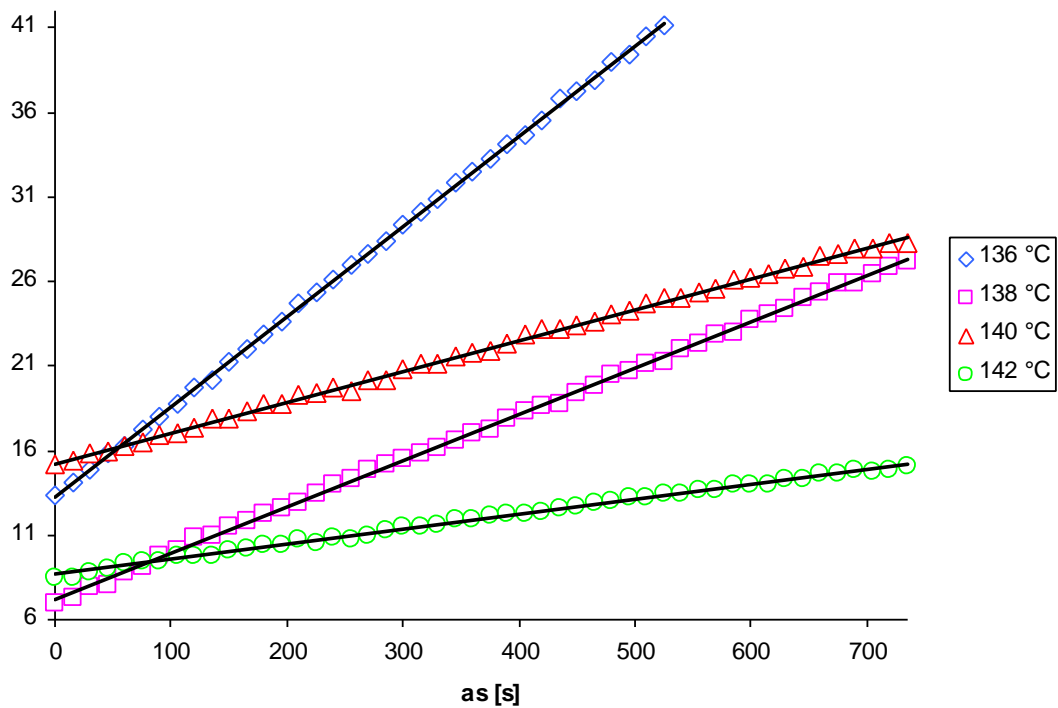
Lineárně rostl také poloměr sférolit pro každou teplotu u každého typu i objemového obsahu siliky. Na obr. 19 je ukázka rychlosti růstu sférolit ve vzorku TS-720 při krystalizační teplotě 140 °C pro všechny obsahy siliky (nulový obsah siliky představuje matrici, tedy iPP).

Poslední porovnání rychlosti krystalizace sférolit je na obr. 20, kde je porovnán vliv všech druhů použité siliky o obsahu 2 % při krystalizační teplotě 140 °C.

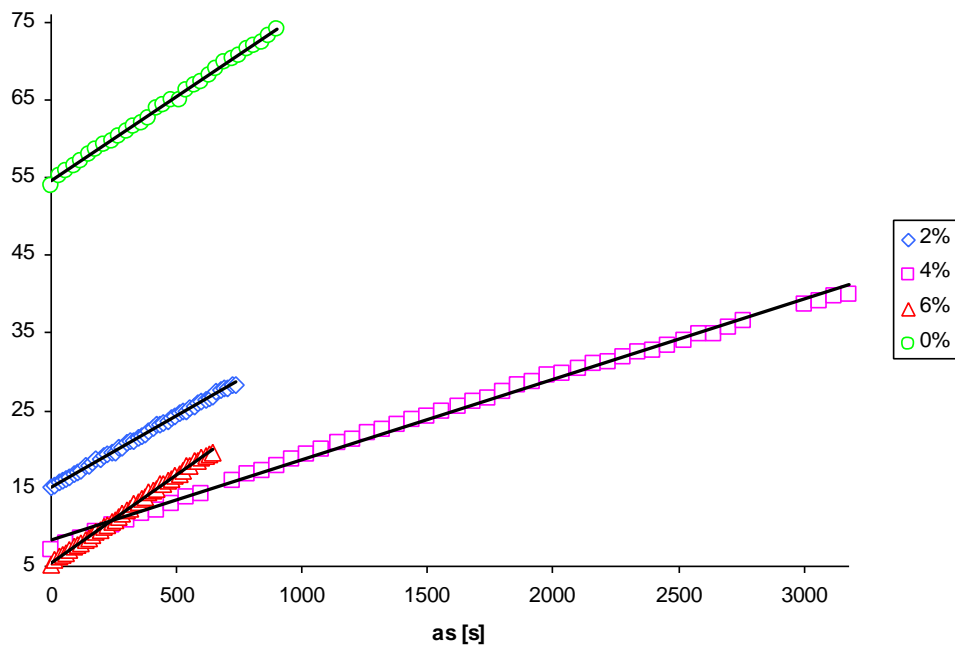
Je tedy vidět, že růst sférolit je lineární bez ohledu na krystalizační teplotu, obsah a typ siliky. Konstantní rychlost růstu sférolitu při všech teplotách bez ohledu na velikost a povrchovou úpravu siliky demonstruje, že se koncentrace siliky na rostoucí frontě nemění a částice siliky se zabudovaly do sférolit [39]. Kdyby došlo k vytlačování částic siliky do rostoucí fronty a/nebo taveniny, došlo by k postupnému snižování rychlosti růstu sférolit až k dosažení saturace.



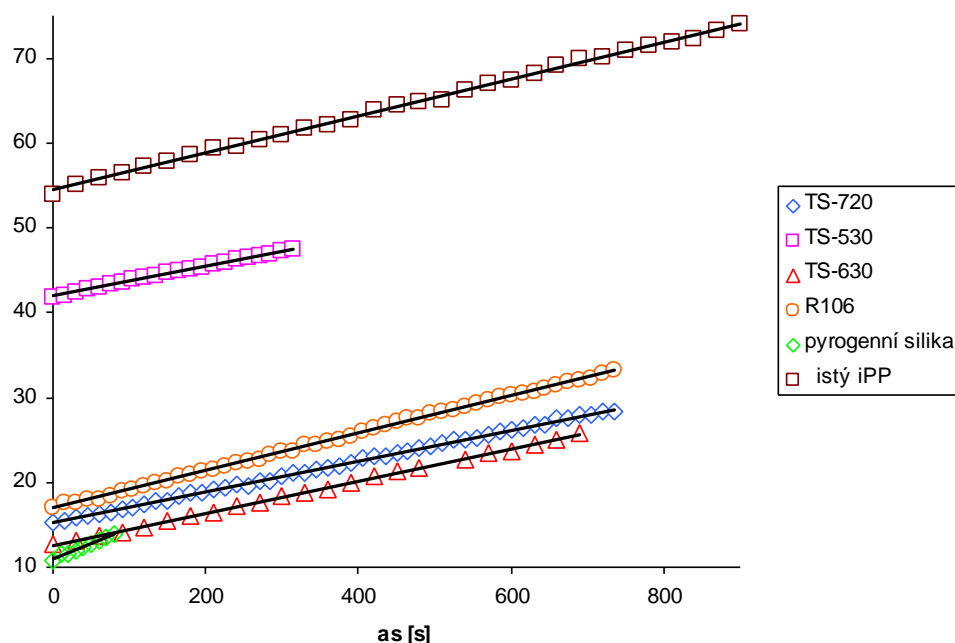
Obr. 17: časový průběh růstu sférolit vzorku TS-720_2% při 140 °C



Obr. 18: Závislost r stu sférolit vzorku TS-720_2% na teplot



Obr. 19: Rychlost r stu sférolit vzorku TS-720 v závislosti na obsahu siliky p i 140 °C



Obr. 20: Rychlost r stu sférolit vzork v závislosti na typech siliky o obsahu 2% p i 140 °C

Srovnání rychlosti krystalizace pro všechny typ vzork , pro všechny krystaliza ní teploty a jednotlivé obsahy siliky je znázorn no graficky na obr. 21–23. Kontrolní vzorek zde p edstavuje istý *iPP*.

Jak již bylo konstatováno, s rostoucí teplotou rychlost krystalizace ve v tšin p ípad klesala. Co se týká obsahu siliky, rychlost krystalizace p i jednotlivých teplotách byla p iblížn stejná pro všechny vzorky pln é 6 % siliky i pro istý *iPP* (obr. 23). Výrazn vyšší rychlost krystalizace vykazoval vzorek s pyrogenní silikou p i teplot 136 °C, kde p ír stek rychlosti krystalizace byl p iblížn 50 % oproti istému *iPP*. Naopak výrazn nižší rychlost p i teplot 136 °C vykazoval vzorek TS-630, kde úbytek rychlosti krystalizace byl oproti istému *iPP* p iblížn 45 %. Dalším výrazn jším rozdílem byla vyšší krystaliza ní rychlost u vzorku se silikou P p i teplot 140 °C, kde p ír stek oproti istému *iPP* byl p iblížn 34 %.

P i obsahu siliky 2 % a teplot 136 °C nebyly výrazn jší rozdíly v rychlosti krystalizace, mírný rozdíl se projevil pouze p i silice TS-530, kde nár st oproti istému *iPP* byl p iblížn 10 %. P i teplot 138 °C istý *iPP* krystalizoval nejrychleji, nejnižší hodnotu, a to o polovinu, dosáhl vzorek se silikou R106. P i teplot 140 °C vzorek s pyrogenní silikou vykazoval oproti istému *iPP* nár st rychlosti krystalizace až o 75 %. Ostatní vzorky krystalizovaly podobnou rychlostí jako *iPP*. P i teplot 142 °C se rychlosti krystalizace nanokompozit vzhledem k *iPP* m nily, a to tak, že zvýšení rychlosti bylo maximáln o 30 % a snížení maximáln o 20 %.

Pro obsah siliky 4 % vykazala nejvíce zm n v i *iPP* silika TS-720, kdy p i teplot 136 °C byl pokles rychlosti o p iblížne 33 %, p i teplot 138 °C pokles o p iblížn 75 %, p i teplot 140 °C pokles o p iblížn 53 %, ale naopak p i teplot 142 °C došlo k nár stu a to o p iblížn 38 %. P i teplotách 136, 138 a 140 °C tato silika zp sobila naprosto nejnižší rychlost

krystalizace ve srovnání se všemi vzorky. Další výraznou odchylkou je rychlost krystalizace vzorku se silikou P při teplotě 136 °C, která je nejvyšší s ohledem na všechny datované vzorky; její rychlost je vzhledem k *iPP* vyšší o přibližně 38 %. Poslední výraznější odchylkou je rychlost krystalizace vzorku se silikou TS-630 při teplotě 140 °C, která byla nižší o přibližně 23 %.

Z naměřených dat je zřejmé, že krystalizaci obecně nejvíce ovlivnila, a to urychlila, pyrogenní silika, a to při teplotách 136 °C a obsahu 4 a 6 % a při 140 °C pro obsah siliky 2 a 6 %. Pyrogenní silika ze všech použitých typů způsobila vznik největšího množství zárodků sférolit nezávisle na teplotě a obsahu (tab 10, s. 49). Z morfologických pozorování je ale zřejmé, že jako nukleární centra působily všechny typy siliky. Dalším typem siliky, která nejvíce ovlivnila krystalizační rychlost *iPP* byla TS-720 pro obsah 4 %, která naopak rychlost krystalizace nejvíce snížila a to jak vzhledem k *iPP*, tak k ostatním typům siliky při teplotách 136–140 °C. Důvodem by mohlo být to, že pyrogenní silika má největší měrný povrch a nejmenší velikost částic, zatímco silika TS-720 má nejmenší měrný povrch, velikost částic je dvojnásobná a obsahuje povrchovou úpravu, jejíž molekuly jsou ve srovnání s ostatními typy upravené siliky největší.

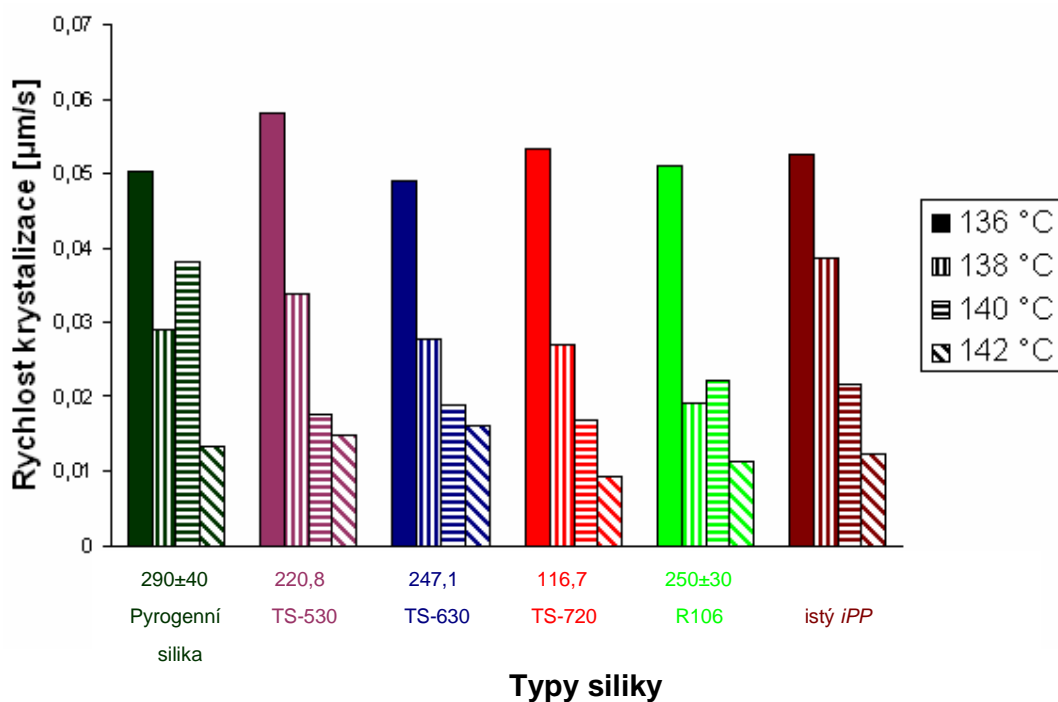
U ostatních kompozitů plněných silikou TS-530, TS-630 a R106 jejichž měrný povrch je porovnatelný, stejně tak jako délka molekul povrchové úpravy, se dalo předpokládat podobné krystalizační chování v závislosti na teplotě. Naměřená data tohle očekávání však nepotvrdila.

Co se týká obsahu jednotlivých typů siliky, není jednoduché zhodnotit jeho vliv na rychlost krystalizace, protože je ale možné konstatovat, že při teplotě 136 °C (neuvažuje se pyrogenní silika) s rostoucím obsahem siliky rychlost krystalizace mírně klesá, zatímco u teploty 138 °C mírně roste. Při teplotě 140 a 142 °C neexistuje žádný takový trend.

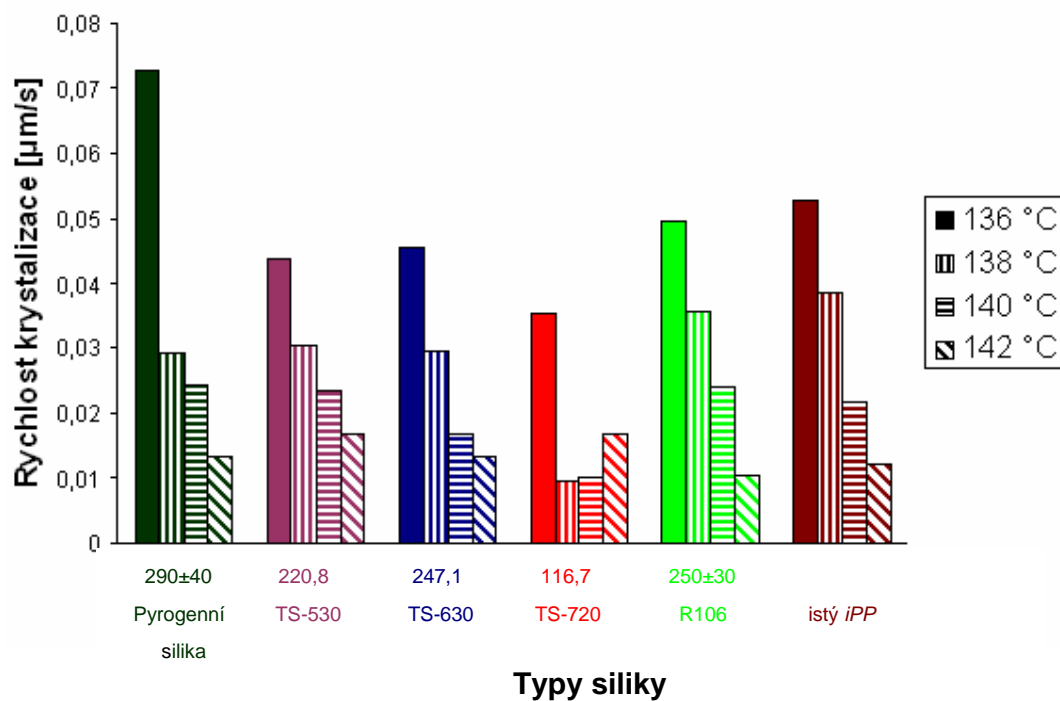
Za předpokladu rovnoměrného rozložení siliky ve vzorku lze u upravené siliky předpokládat vznik propletení těchto úprav a *iPP* na povrchu siliky. U systému *iPP*-silika v [39], kde velikost částic povrchově upravené i neupravené siliky byla 16 nm až 51 μm, bylo zjištěno, že rychlost krystalizace rapidně klesá s klesající velikostí částic a s obsahem siliky (0,6–5 hm. %), přičemž u částic 51 μm byla rychlost krystalizace kompozitu konstantní. Konstantní rychlosti krystalizace bylo také dosaženo pro siliku 16 nm o vysokém obsahu. Tento jev byl vysvětlen na základě tvorby krystalizačních prekurzorů, tedy částic norientovaných útvarů *iPP*, které se difúzí dostávají ke rostoucí frontě, ale v pohybu jim brání částice siliky. Rychlost pohybu prekurzorů je stejná v kompozitech o velké velikosti částic a nebo velkém objemu malých částic. Upravená silika nemá na rychlost krystalizace vliv. V systému *iPP*-BaSO₄ [23] plnivo o velikosti 1,3 μm bez úpravy a s ní způsobilo snížení velikosti sférolitů a krystalizační rychlosti. Důvodem bylo snížení volného objemu a interakce těchto *iPP* s povrchem částic. U nanokompozitního systému *iPP*-nanosilika [40], kde silika byla povrchově upravená a neupravená a matrice byla s kompatibilizátorem a bez, bylo zjištěno, že neupravená silika krystalizační rychlost nezvýšila na rozdíl od kompatibilizátoru. V práci [41], pro systém *PP*-nanosilika, kde byly použity sférické částice siliky o velikosti 15 a 80 nm a částice siliky typu inkovitěho tvaru o délce asi 200 nm, bylo zjištěno, že aglomerace částic zvyšuje rychlost krystalizace kompozitu ve srovnání s rovnoměrně rozptýleným plnivem. Ukázalo se také, že kompatibilizátor matrice sice zvýšil počet zárodků, ale snížil krystalizační rychlost bez ohledu na velikost částic a množství plniva. U kompozitů bez kompatibilizátoru byla nejvyšší rychlost krystalizace pozorovaná pro obsah plniva 1 %.

Z uvedených příkladů vztahujících se ke studované problematice je zřejmé, že faktor, který ovlivňuje rychlost krystalizace je velké množství, ale zdá se, že nejdůležitější, ale málo kontrolovaný je faktor rozložení plniva v matrici.

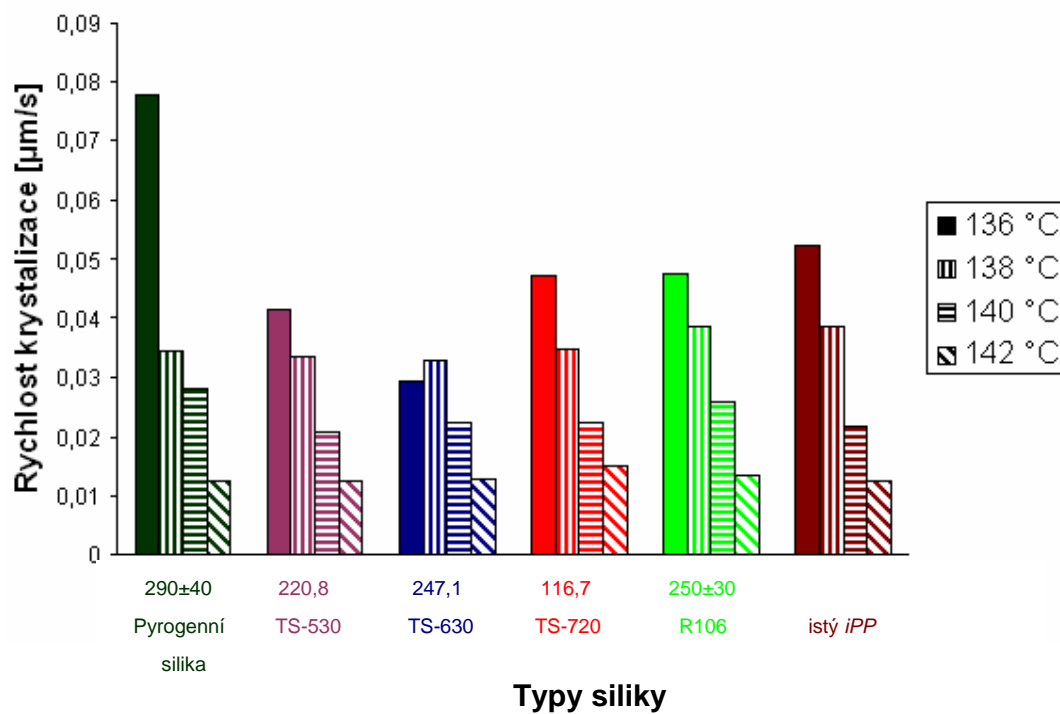
Vzhledem k poznatkům z literatury, které nevykazují žádný jednoznačný trend, lze k výsledkům této práce poznamenat, že nebyl nalezený žádný vztah mezi různým povrchem, typem úpravy, objemovým podílem siliky a rychlostí krystalizace. Důvodem není možná ani to, že byla silika nerovnoměrně rozložena, jak ukázaly výsledky z TGA, ale pravděpodobná aglomerace částic, která však nebyla zkontrolována. Za předpokladu, že by byla silika rovnoměrně rozložena a částice by nebyly spojené, měl by být alespoň v rámci jednoho typu siliky při všech teplotách nalezený vztah mezi objemovým podílem a rychlostí krystalizace. Je totiž zřejmé, že rostoucí obsah siliky bez ohledu na povrchovou úpravu bude omezovat pohyb částic matrice a to až do chvíle, kdy vzdálenost částic siliky dosáhne velikosti polymerního klubka a krystalizací rychlost bude nulová. Dá se předpokládat, že povrchová úprava omezí mobilitu částic v blízkosti částic plniva a také ovlivní rychlost skládání do krystalických oblastí, tedy rychlost krystalizace, která je dána právě touto dvojicí faktorů. K tomu, aby bylo možné snadno porovnat jednotlivé povrchové úpravy, bylo zapotřebí připravit a otestovat vzorky ne se stejným objemovým procentem plniva, ale se stejnou plochou mezifáze vztahenou na objem kompozitu.



Obr. 21: Rychlost krystalizace nanokompozitů s obsahem siliky 2%



Obr. 22: Rychlost krystalizace nanokompozitů s obsahem siliky 4%



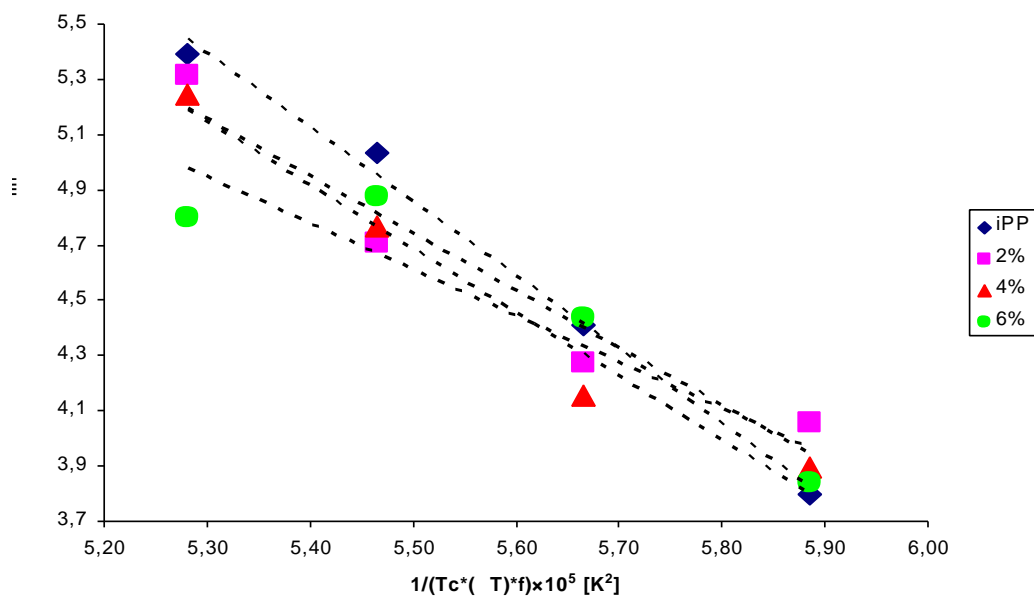
Obr. 23: Rychlost krystalizace nanokompozitů s obsahem siliky 6%

Protože p ímé pozorování r stu sférolitu mikroskopicky neumož uje m ení nár stu krystalického podílu s ásem, tak jak to umož uje metoda DSC, nebylo možné kinetiku krystalizace studovat hloub ji pomocí Avramiho rovnice, pop ípad Friedmanovi rovnice. Získaná data bylo ale možné zpracovat pomocí Lauritzen-Hoffmannovy rovnice založené na teorii sekundární nukleace. Pro *iPP* byly použité tyto hodnoty: $U^* = 6\,276 \text{ J/mol}$, $T_g = 261,2 \text{ K}$, $T_m^0 = 458,2 \text{ K}$ [23].

Vzhledem k tomu, že rozsah krystaliza ních teplot byl 136–142 °C, krystalizace kompoziti by m la z hlediska termodynamických režim spadat do režimu II s tím, že teplota 136 °C leží na hranici p echodu II → III. Je t eba si ale uv domit, že jednotlivé p echody byly definované pro ístý *iPP* a pro nanokompozity mohou být jiné. Z tohoto d vodu byla data proložena p ímkou, i když je jasné, že pro tuto analýzu nejsou ty i body dostate né. V tšina kompozitních vzork vykázala více mén lineární závislost (korela ní koeficient se pohyboval v rozmezí 0,7680–0,9979 jak je uvedeno v tabulce 9.), jak je tomu u kompozit pln ých silikou TS-630 na obr 24. V tabulce 9 je uvedený p edexponenciální faktor a nuklea ní koeficient, tedy dv neznámé vyhodnocené z rovnice 2.

Tabulka 9: Parametry Lauritzen-Hoffmannovy rovnice

vzorek	Korela ní koeficient	$\ln G_0$ [$\mu\text{m/min}$]	$K_g \times 10^{-5}$ [K^2]
ístý <i>iPP</i>	0,9929	19,63	2,69
P_2%	0,7680	16,42	2,10
P_4%	0,9406	20,59	2,85
P_6%	0,9615	21,86	3,06
TS-530_2%	0,9506	18,88	2,55
TS-530_4%	0,9940	14,56	1,78
TS-530_6%	0,9871	17,12	2,25
TS-630_2%	0,9410	16,14	2,07
TS-630_4%	0,9696	17,36	2,30
TS-630_6%	0,8529	13,86	1,68
TS-720_2%	0,9921	21,40	3,04
TS-720_4%	Nelineární závislost – nebyla vyhodnocována		
TS-720_6%	0,9979	16,73	2,16
R106_2%	0,8409	17,78	2,39
R106_4%	0,9704	20,06	2,77
R106_6%	0,9711	17,70	2,33



Obr. 24: Rychlost krystalizace vzorku TS-630 vyhodnocená dle Lauritzen-Hoffmannovy teorie

Hodnota K_g se přímo vztahuje k rychlosti sekundární krystalizace a pro jednotlivé režimy krystalizace se z ní vyhodnocuje práce potřebná na skládání řetězce a volná povrchová energie již uspořádaného krystalického útvaru. Z naměřených hodnot je vidět, že neexistuje stoupající nebo klesající trend hodnot K_g nanokompozitů ve srovnání s čistým iPP. U všech kompozitů byla nukleární rychlost nižší než u čistého iPP. Výjimkou jsou kompozity s pyrogenní silikou o obsahu 4 a 6 %, kompozit se silikou TS-720_2% a R106_4%. Ze získaných dat není možné s jistotou určit krystalizační režim.

Pouze kompozit se silikou TS-720_4% nevykázal lineární pokles G s teplotou, což poukazuje na jinou kinetiku nukleace, patrně povrchovou nukleaci [23].

Na základě morfologického pozorování (kap. 4.3) lze tvrdit, že silika ve všech případech působila jako nukleární inidlo, tedy zvyšovala počet zárodků, ovšem nejsilněji se v tomto ohledu projevila pyrogenní silika.

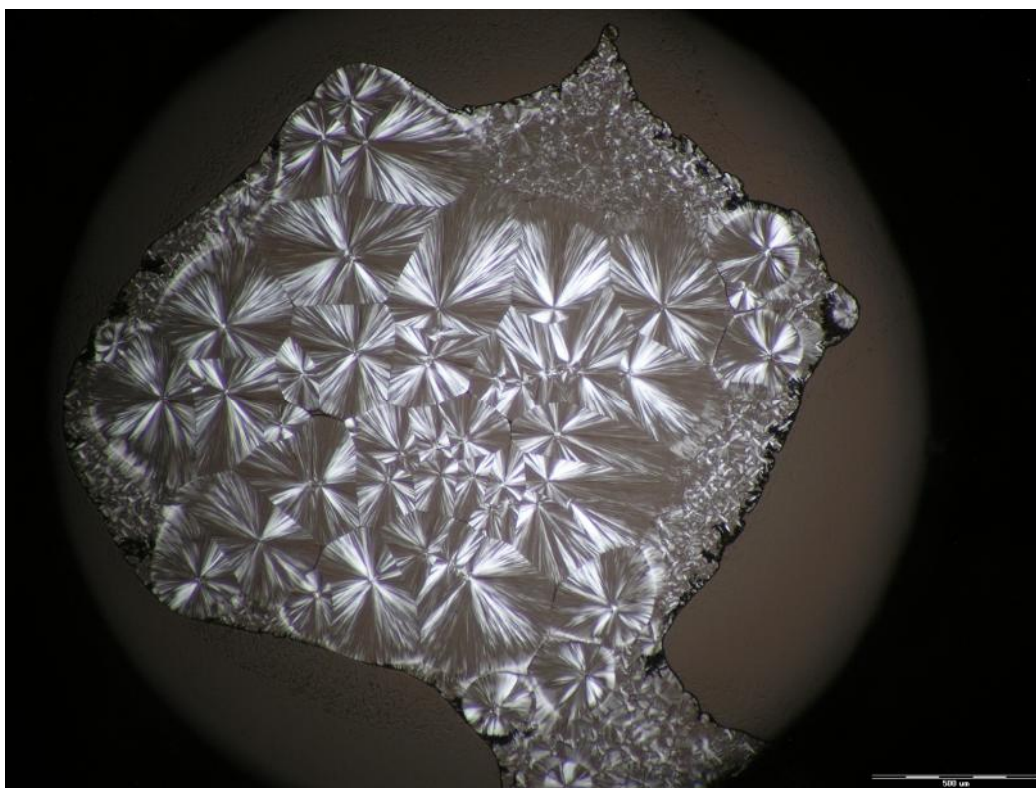
Hodnoty G_0 mají naprosto stejný trend jako K_g . Nižší hodnoty G_0 , pokud uvažujeme sekundární nukleaci, souvisí s existencí reptárního pohybu, který vysvětluje proces, kdy se dlouhé polymerní molekuly vyplétají z fyzikálních zapletenin taveniny a putují k rostoucímu sférolitu. V případě nanokompozitů mohly částice siliky snížit volný objem a/nebo zvýšit interakci povrchu částice siliky s řetězcí matrice, jak to bylo vysvětleno pro systém iPP-BaSO₄ s povrchovou úpravou a bez, kde částice měly rozměr cca 1,3 μm a kde hodnoty K_g a G_0 byly vždy nižší než čistá matrice [23]. Nižší hodnoty G_0 i K_g byly naměřeny i pro směs PP-mLLDPE, kde obsah polyethylenu 20 a 40 % zpomalil celkový krystalizační proces [36].

Na základě získaných dat v této práci lze konstatovat, že silika, především upravená, působí jako fyzikální body sítě a nebo zvyšuje adhezi řetězce iPP, čímž omezuje pohyb makromolekulárních řetězců a G_0 se vzhledem k této matici snižuje. Již zmíněné výjimky mohou souviset s nehomogenním rozptýlením siliky, případně s jiným mechanismem difúze řetězce iPP patrně způsobeným vzdáleností jednotlivých částic siliky a vzdáleností konců řetězce iPP. Co se týká obsahu siliky, z dané trojice byla vždy jedna hodnota G_0 výrazněji

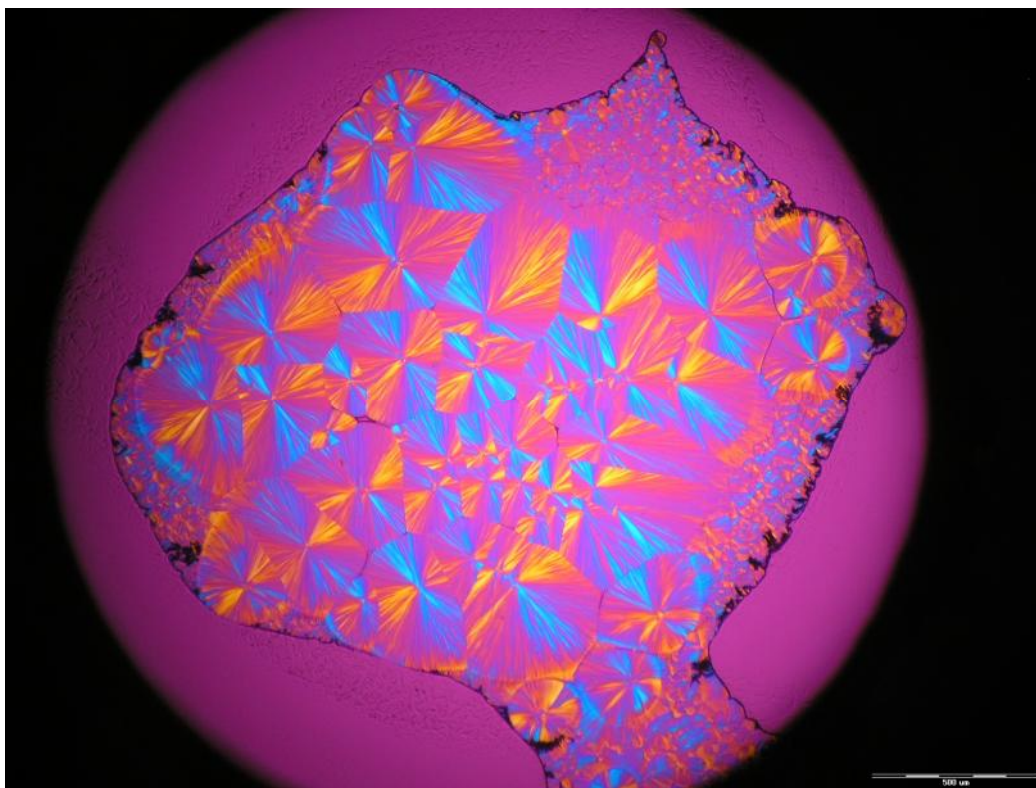
vyšší nebo nižší. K vyvození závěrů a nastolení nějaké teorie by bylo potřeba větší množství dat.

4.4 Morfologie částicových kompozit

Ze snímků pořízených při zkoušení polarizátorech je možné rozlišit, zda vznikla určitá struktura (pokud jsou sférolity dostatečně velké, souvisí také se zvětšením objektivu) a zda sférolity v struktuře byly smíšené, či nikoliv. Teprve při použití sádrovcové zpožovací destičky bylo u „nesmíšených“ typů možné rozlišit typ sférolitu. Typy vzniklých sférolitů jsou uvedeny v tabulce 10 (s. 49). Snímek nesmíšeného typu sférolitu pořízený s a bez zpožovací sádrovcové destičky (vzorek *iPP* při 136 °C) je zobrazený na obr. 25 a 26. Na obr. 25 je zřetelný Maltézský kříž v červenobílém provedení, na obr. 26 žluté a modré zbarvení odpovídá bílému zbarvení z obr. 25. Umístění žluté a modré barvy říká, že se jedná o typ II (viz. Kap. 2.2.3).



Obr. 25: Snímek vzorku *iPP* po zchlazení (izotermní krystalizace 136 °C), zkoušené polarizátory



Obr. 26: Snímek vzorku iPP po zchlazení (izotermní krystalizace 136 °C), typ sférolitu II, zkřížené polarizátory, sádrovcová destička

Obecně lze konstatovat, že sférolity rostly ze zárodku rovnoměrně všemi směry a vznikly radiální sférolity. Krystalizace probíhala v intervalech 2,5 min pro vzorek R106_4% a krystalizace při teplotě 136 °C je zobrazená na obr. 27–32. U kompozitních vzorků probíhal růst sférolitů zpočátku ve dvou až třech viditelných rovinách. Sférolit svým vzhledem připomínal vícepatrový dort, jehož spodní patro bylo největší, vrchní nejmenší. Rychlost růstu jednotlivých pater klesala od vrchního patra směrem ke spodnímu. Vyšší patra rostla rychleji až do momentu, kdy všechny vrstvy sférolitu dosáhly stejné velikosti. Následně se rychlosti růstu všech pater vyrovnaly a celý sférolit pokračoval v růstu jednotnou rychlostí. Tenhle jev je také zachycen na obr. 29–32, kde je hranice vrchní vrstvy sférolitu jasně viditelná jako bílá kružnice na vrchu sférolitu. Na obr. 27 a 28 takhle není jasně viditelná, což může znamenat, že vrchní vrstva v této době nebyla zcela vybudována. Pozorovaný proces odpovídá krystalizačnímu režimu II.



Obr. 27: Sférolit vzorku R106_4% po 4 min 15 p i teplot 136 °C



Obr. 28: Sférolity vzorku R106_4% po 6 min 45 p i teplot 136 °C



Obr. 29: Sférolity vzorku R106_4% po 9 min 15 p i teplot 136 °C



Obr. 30: Sfěrolity vzorku R106_4% po 11 min 45 p i teplot 136 °C

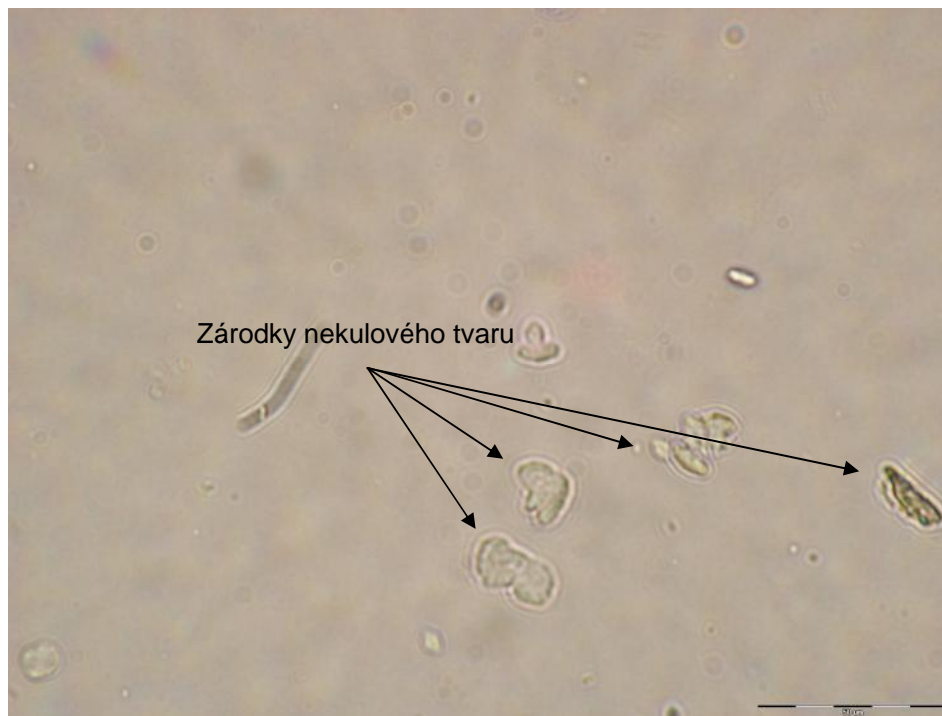


Obr. 31: Sfěrolity vzorku R106_4% po 14 min 15 p i teplot 136 °C



Obr. 32: Sfěrolity vzorku R106_4% po 16 min 45 p i teplot 136 °C

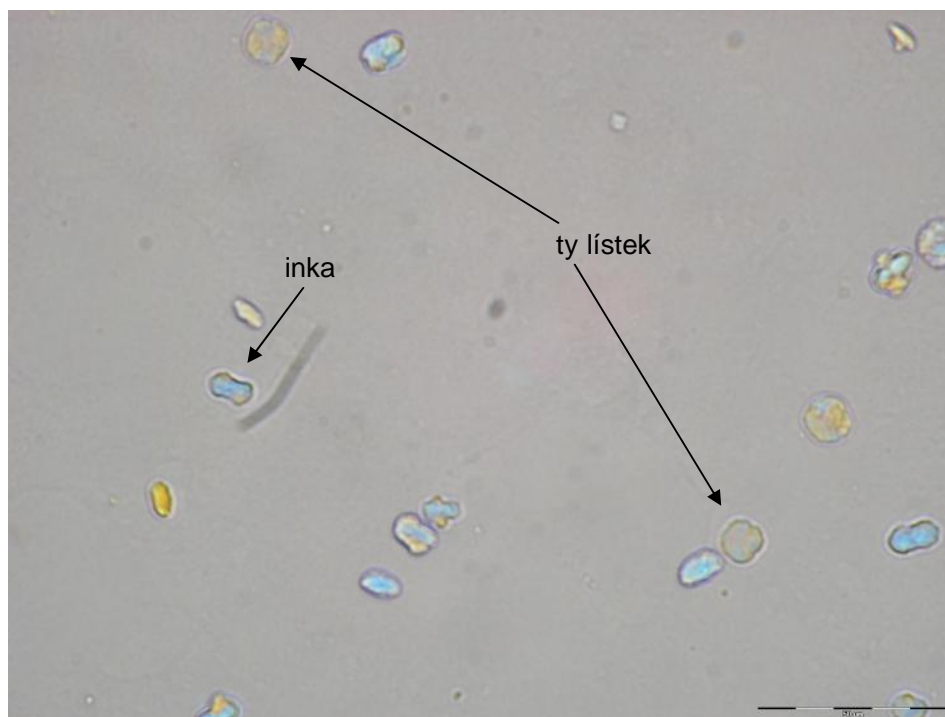
Nejpravidelněji krystalizoval čistý *iPP*, jeho sférolity byly všechny kruhové již od počátku krystalizace. Tohle neplatilo u vzorků plněných silikou. Zárodky sférolitů byly u těchto vzorků často deformované, měly nekulový nepravidelný tvar ovál, tyčinkovitý, línkový a trojlístkový, jak je to viditelné na obr. 33–36. I tyto zárodky se však ve většině případů časem zakulatily.



Obr. 33: Zárodky nekulového tvaru ve vzorku TS-530_6% po době 2 min 45 s při teplotě 138 °C



Obr. 34: Zárodky nekulového tvaru ve vzorku TS-530_6% po době 3 min při teplotě 138 °C



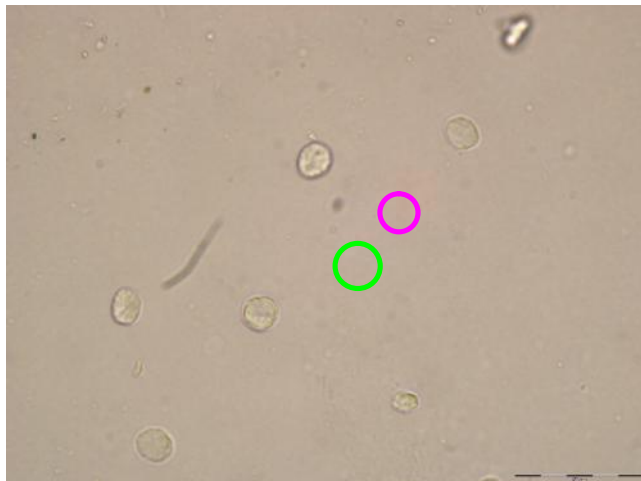
Obr. 35: Zárodky nekulového tvaru ve vzorku TS-630_6% po dob 8 min 30 s p i teplot 142 °C



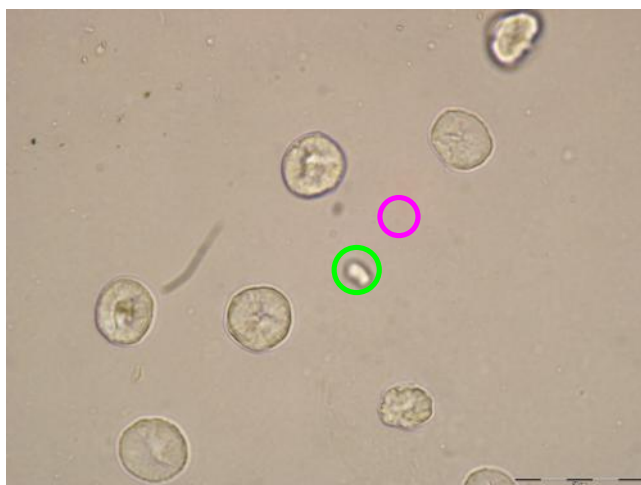
Obr. 36: Zárodek tvaru trojlístku ve vzorku TS-720_4% po dob 4 min 30 s p i teplot 136 °C

Krystalizace všech vzork byla termální. Ukázka r stu dvou sférolit ze zárodk vzniklých v pr b hu krystalizace pro vzorek R106_6% p i teplot 138 °C, po ízených v asových intervalech 2,5 min je na obr 37–42. Na snímcích jsou zvýrazn na místa, kde za ne

krystalizovat nový sférolit. To, že nejsou nov vzniklé sférolity na snímcích dokonalé zaost eny je dáno tím, že stávající sférolity již mají ur itou tlouš ku.



Obr. 37: Snímek vzorku R106_6% po 2 min 30 s p i 138 °C



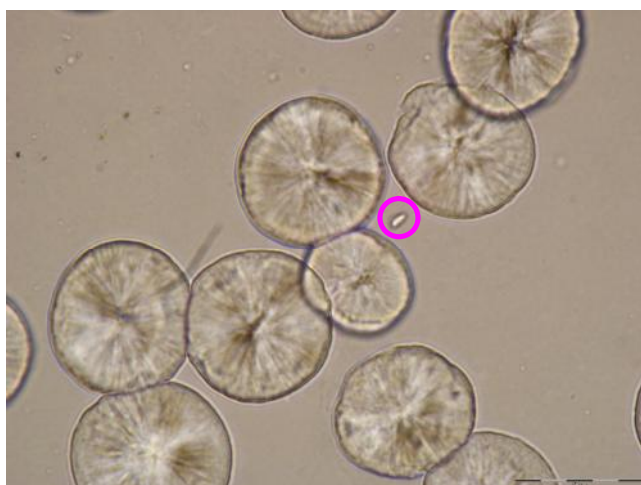
Obr. 38: Snímek vzorku R106_6% po 5 min p i 138 °C



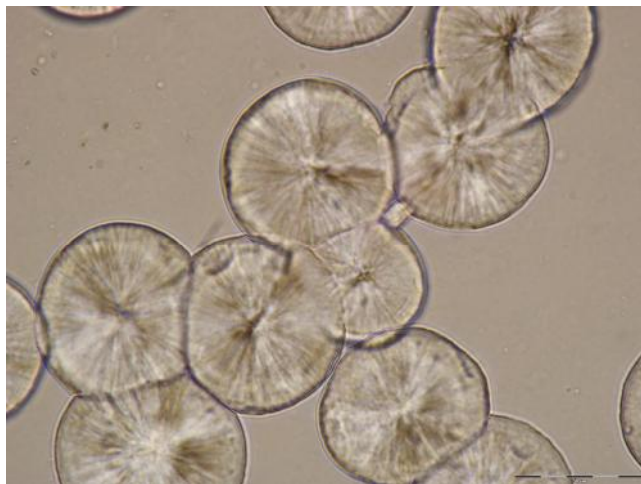
Obr. 39: Snímek vzorku R106_6% po 7 min 30 s p i 138 °C



Obr. 40: Snímek vzorku R106_6% po 10 min p i 138 °C

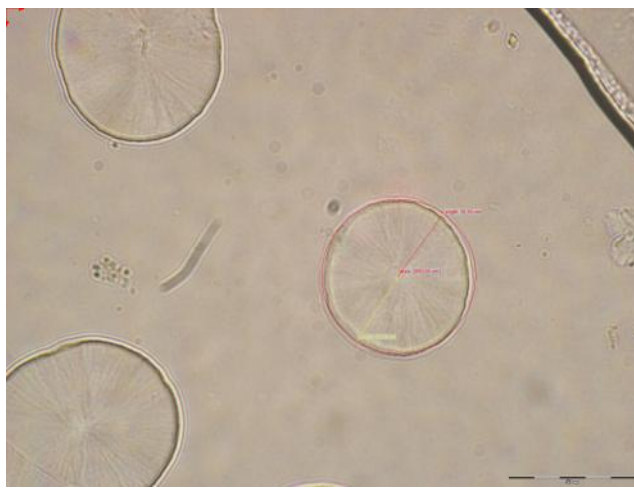


Obr. 41: Snímek vzorku R106_6% po 12 min 30 s p i 138 °C



Obr. 42: Snímek vzorku R106_6% po 15 min p i 138 °C

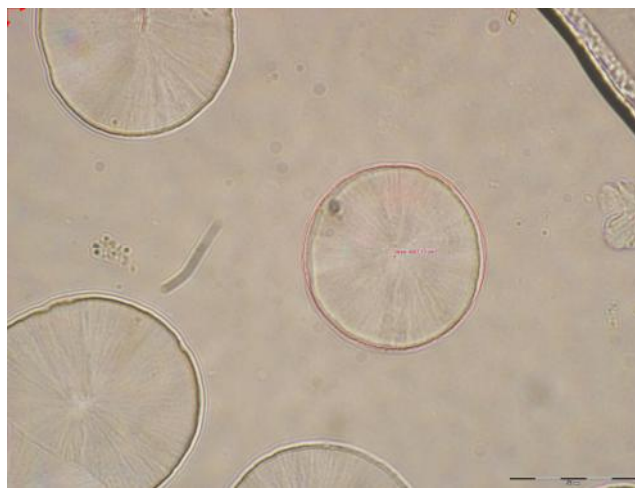
Zajímavým zjištěním je, že pokud sférolit roste v blízkosti okraje taveniny, tak na straně bližší k tomuto okraji roste pomaleji než na straně opačné, stále si však zachovával kruhový tvar, jak je viditelné na obr. 43–48 pro vzorek TS-530_2% a krystalizační teplotu 138 °C. Snímky jsou pořízené v intervalech 2,5 min. Na obrázcích 43 a 48 byly změřeny poloměry sférolitů ve směrech k a od okraje taveniny. Hodnoty poloměru jsou v pořadí k okraji a od okraje taveniny: 28,39 μm a 30,54 μm (obr. 43); 34,81 μm a 49,63 μm (obr. 48). Je vidět, že poloměr směrem k okraji taveniny se za stejný čas zvětšil jen přibližně o stejnou hodnotu jako poloměr směrem od okraje taveniny.



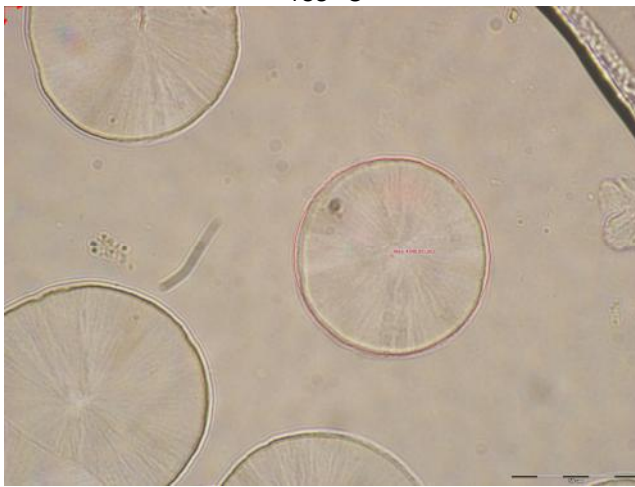
Obr. 43: Růst sférolitů vzorku TS-530_2% v blízkosti okraje taveniny po dobu 21 min 15 s při teplotě 138 °C



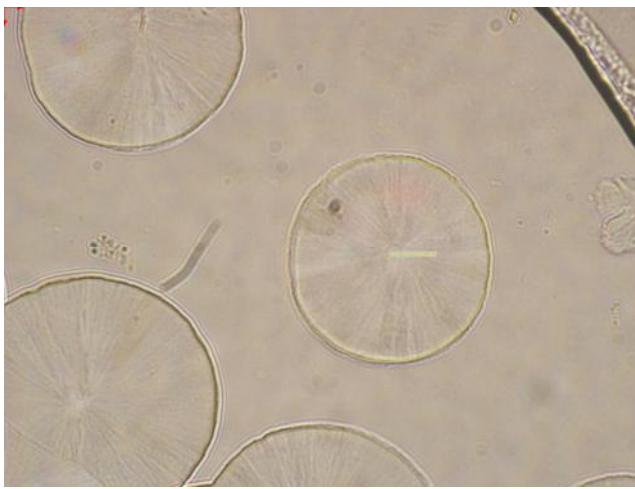
Obr. 44: Růst sférolitů vzorku TS-530_2% v blízkosti okraje taveniny po dobu 23 min 45 s při teplotě 138 °C



Obr. 45: R st sférolit vzorku TS-530_2% v blízkosti okraje taveniny po dob 26 min 15 s p i teplot 138 °C



Obr. 46: R st sférolit vzorku TS-530_2% v blízkosti okraje taveniny po dob 28 min 45 s p i teplot 138 °C

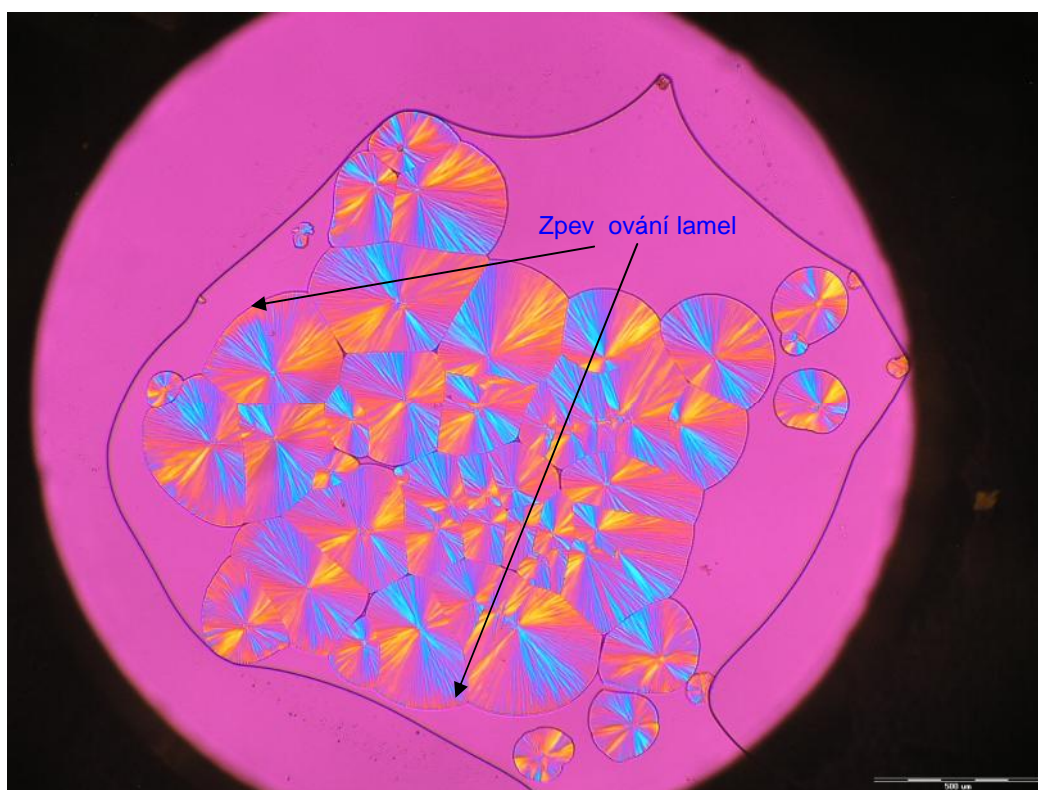


Obr. 47: R st sférolit vzorku TS-530_2% v blízkosti okraje taveniny po dob 31 min 15 s p i teplot 138 °C



Obr. 48: Rost sférolitů vzorku TS-530_2% v blízkosti okraje taveniny po dobu 33 min 45 s při teplotě 138 °C

V blízkosti taveniny bylo u vzorku *iPP* při teplotě 136 °C pozorováno tzv. zpevnění lamel (obr. 49), které se dle [7] řadí do procesu sekundární krystalizace. Tento jev je patrně provázen změnou struktury, která je daná pravděpodobně natočením lamel, protože došlo ke změně barvy v jednotlivých kvadrátech Maltézského kříže z modré na žlutou a naopak. Detail ze snímku 49 s viditelnou změnou modifikace je zobrazený na obr. 50. Stejný jev byl pozorován pro *iPP* s vysokou takticitou v [13].



Obr. 49: Snímek *iPP* po dobu 106 min 30 s při teplotě 136 °C, s viditelným zpevněním lamel

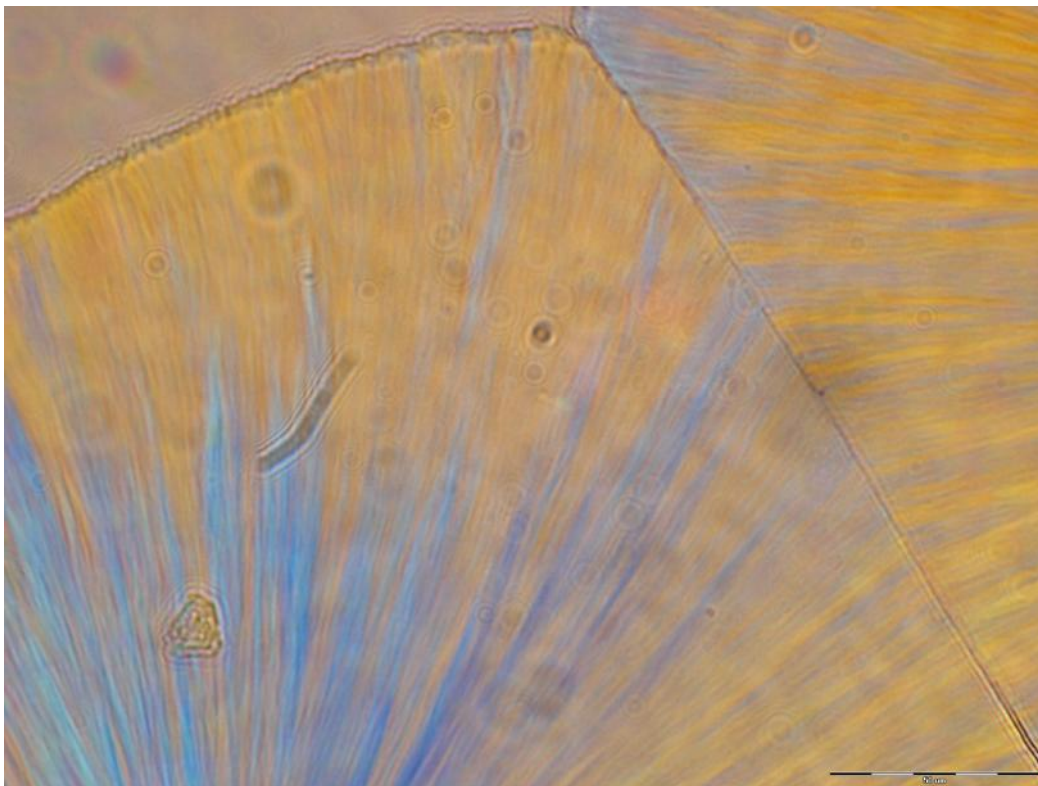
P i chlazení z izotermní prodlevy došlo k rychlému zvětšení průměru sférolit, za souasného vzniku velkého množství nových zárodků, které mohly dorůst pouze do malých rozměrů (obr. 51). P i chlazení také běžně docházelo ke změně struktury, protože byla pozorována změna zbarvení. Na snímcích vzorků po zchlazení na pokojovou teplotu bylo vždy zřetelné, která část sférolitů vznikla při izotermní a neizotermní krystalizaci. Všechny tyto jevy jsou pro istý *iPP* po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní růst při 136 °C) zachyceny na obr. 51.

U všech pozorovaných vzorků *iPP* krystalizoval v β -strukturu, pouze u vzorku TS-530_2% došlo při teplotě 136 °C po přibližně 13 minutách izotermní krystalizace, kdy alfa sférolity vznikly v přibližně 90 % objemu vzorku, ke vzniku β -struktury. Tento proces je zachycen na obr. 52 a 53. Sférolity jsou malé, černé tečky a na obrázcích je zvýrazněna jedna z oblastí, kde vzniknou. Fotografie jsou pořízeny v časových intervalech 15 s. Sférolity také vznikaly u některých vzorků během procesu chlazení (tab. 10).

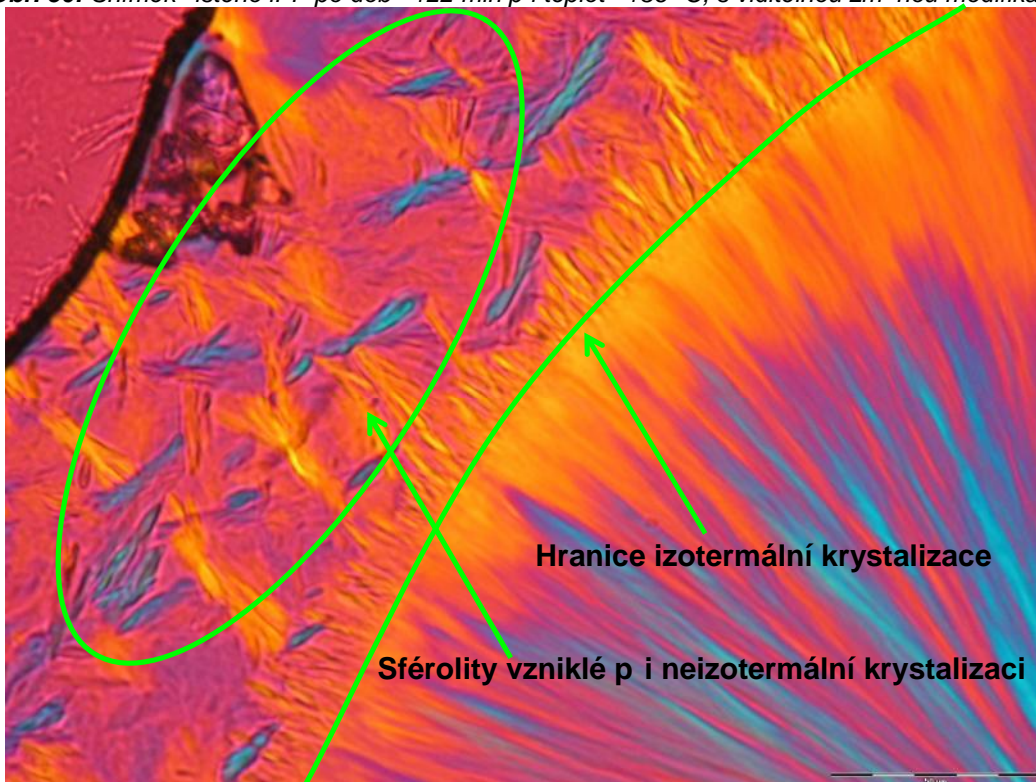
Tabulka 10: Zhodnocení výskytu β -fáze, typu sférolitů a počtu vzniklých zárodků při izotermní krystalizaci

136 °C				138 °C				140 °C				142 °C			
		Typ	N			Typ	N			Typ	N			Typ	N
istý <i>iPP</i>	-	II	2	-	s→II	1		-	s	1		+	s	0	
P_2%	-	s	4	-	s	4		-	s	4		-	s	4	
P_4%	-	s	4	-	s	4		-	s	4		-	s	3	
P_6%	-	s	4	-	s	4		-	s	4		-	s	4	
TS-530_2%	+	s	3	+	s	3		+	s	2		-	s	2	
TS-530_4%	+	s→I	3	+	s	3		+	s	3		-	s	2	
TS-530_6%	-	s	3	+	s	2		-	s→I	2		-	s	1	
TS-630_2%	-	s	3	+	s	3		-	s	2		+	s	2	
TS-630_4%	-	s	3	-	s→I	3		-	s	2		-	s	1	
TS-630_6%	-	s→I	3	+	s	3		-	s	2		-	s	1	
TS-720_2%	+	s	3	-	s→II	2		-	s→II	2		-	s	1	
TS-720_4%	-	I	2	-	s	1		-	I	2		-	s	2	
TS-720_6%	-	s	3	-	s	3		-	s	2		-	s	2	
R106_2%	-	s	2	-	s	2		-	s	2		+	s	1	
R106_4%	+	s	2	+	s	2		+	s	2		+	s	1	
R106_6%	+	s	3	+	s	3		+	s	2		+	s	2	

Legenda: + a - značí přítomnost a nepřítomnost β -fáze; typ: s je smíšený typ sférolitu, I a II značí typ sférolitu I a II, → značí inklinaci k jinému typu sférolitu; N označuje subjektivní hodnocení množství izotermně vzniklých sférolitů (hodnocení u zchlazených vzorků), kdy 0 označuje téměř vzniklé sférolity, 1 označuje malé množství, 2 střední, 3 velké a 4 výrazně velké množství sférolitů



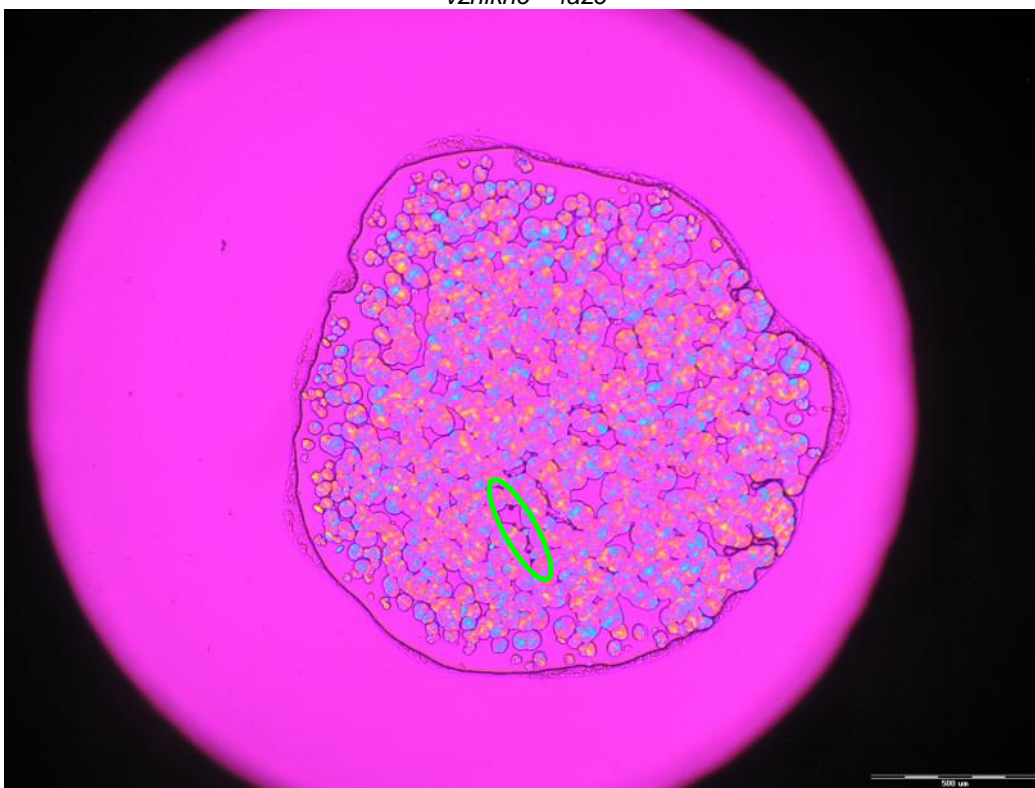
Obr. 50: Snímek istého iPP po dob 122 min p i teplot 136 °C, s viditelnou zm nou modifikace



Obr. 51: Snímek vzorku istého iPP po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní r st p i 136 °C)



Obr. 52: Snímek vzorku TS-530_2% po 13 min krystalizace při 136 °C s vyznačením místa kde vznikne β -fáze



Obr. 53: Snímek vzorku TS-530_2% po 13,5 min krystalizace při 136 °C s vyznačením místa vzniku β -fáze

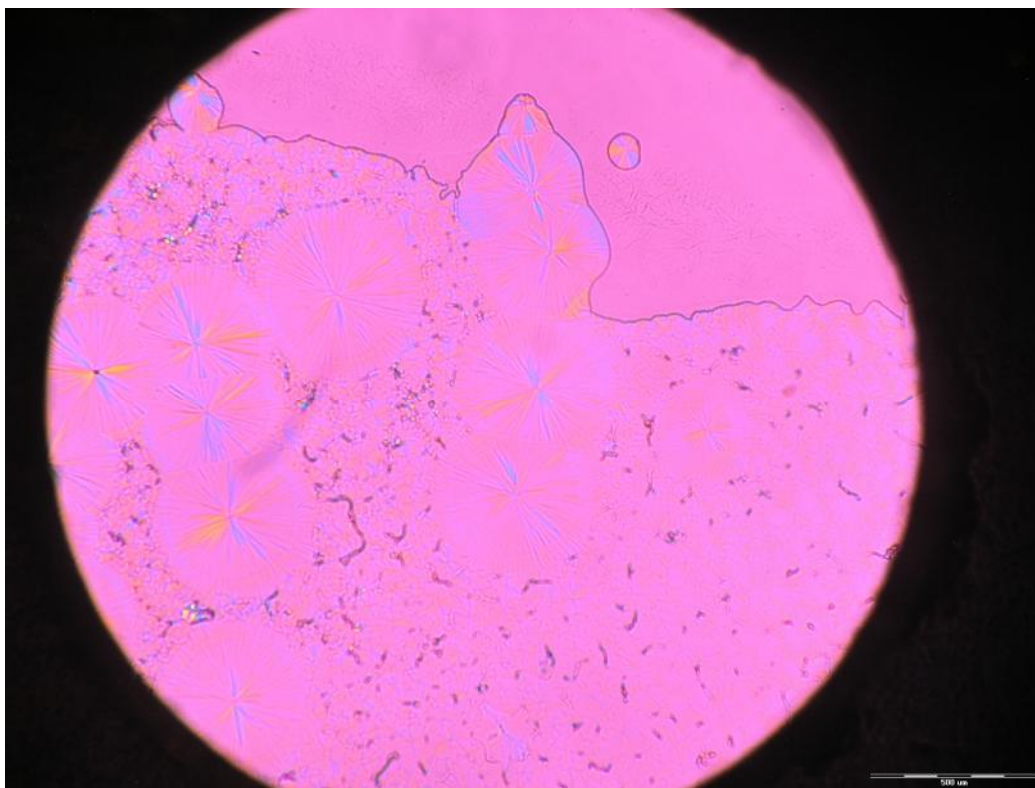
V tabulce 10 jsou také uvedeny hodnoty po tu vzniklých sférolit hodnocené u zchlazených vzorků po krystalizaci. Tyto hodnoty nepředstavují absolutní počet sférolitů, ale subjektivní hodnocení množství vzniklých sférolitů. Parametry uvedené v tabulce 10 byly hodnocené u všech studovaných vzorků na snímcích po zchlazení na pokojovou teplotu. Tyto snímky jsou pro vybrané vzorky uvedené na obr. 54–70. Srovnány byly vzorky *iPP*, kompozity s P_2% a TS-630_2% při všech teplotách; dále kompozity s P a R106 ve všech objemových množstvích při 142 °C. Z teplotní řady vzorku *iPP* „chybí“ snímky *iPP* při 136 °C, které jsou na obr. 25 a 26.

U některých vzorků bylo pozorováno roztékání taveniny (tabulka 11), čímž vznikl tenký film a to se projevilo na viditelnosti sférolitů. Snímky takových vzorků (stejný *iPP* při 138, 140 a 142 °C) po procesu krystalizace jsou na obr. 54, 55 a 56. Důvodem náhodného roztékání taveniny mohlo být rozdílné povrchové napětí podložního a/nebo krycího skla, ale přesněji to nebylo zjištěno. Kromě roztékání taveniny bylo pozorováno smršťování taveniny (např. obr. 60–62), ale u některých vzorků pohybu taveniny nedošlo. Tento jev je zhodnocen také v tabulce 11. Dá se předpokládat, že u vzorků, kde došlo ke smršťování, v oblasti ze které se tavenina stáhla, zůstaly na skle zbytky siliky a tak došlo ke změně koncentrace siliky v kompozitu.

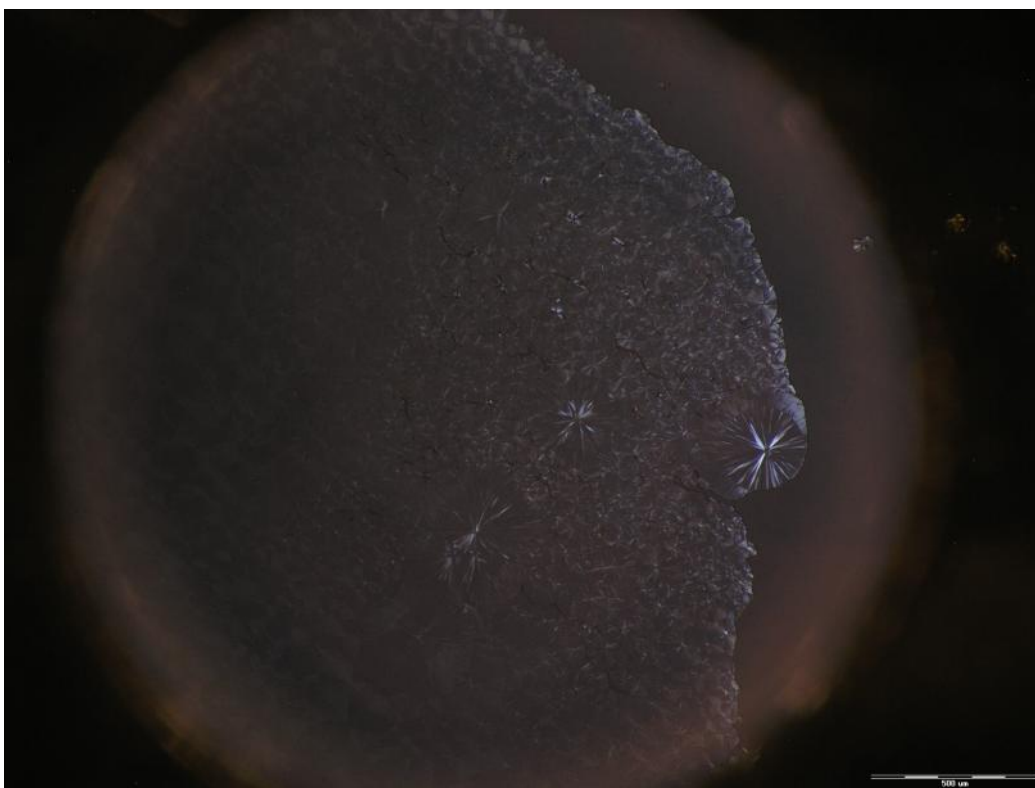
Tabulka 11: Chování taveniny před solidifikací

	136 °C	138 °C	140 °C	142 °C
stejný <i>iPP</i>	++	++	++	++
P_2%	0	++	0	-
P_4%	0	0	0	+
P_6%	0	-	0	-
TS-530_2%	+	+	0	-
TS-530_4%	+	-	+	+
TS-530_6%	+	0	--	0
TS-630_2%	-	-	0	+
TS-630_4%	-	-	-	+
TS-630_6%	0	-	0	-
TS-720_2%	++	0	-	-
TS-720_4%	0	++	++	+
TS-720_6%	-	-	0	-
R106_2%	+	-	-	0
R106_4%	+	-	-	+
R106_6%	0	+	+	+

Legenda: ++ značí výrazné roztékání taveniny, + značí mírné roztékání taveniny, 0 značí, že tavenina se neroztékala, ani nesmršťovala, - značí mírné smršťování taveniny a -- značí výrazné smršťování taveniny



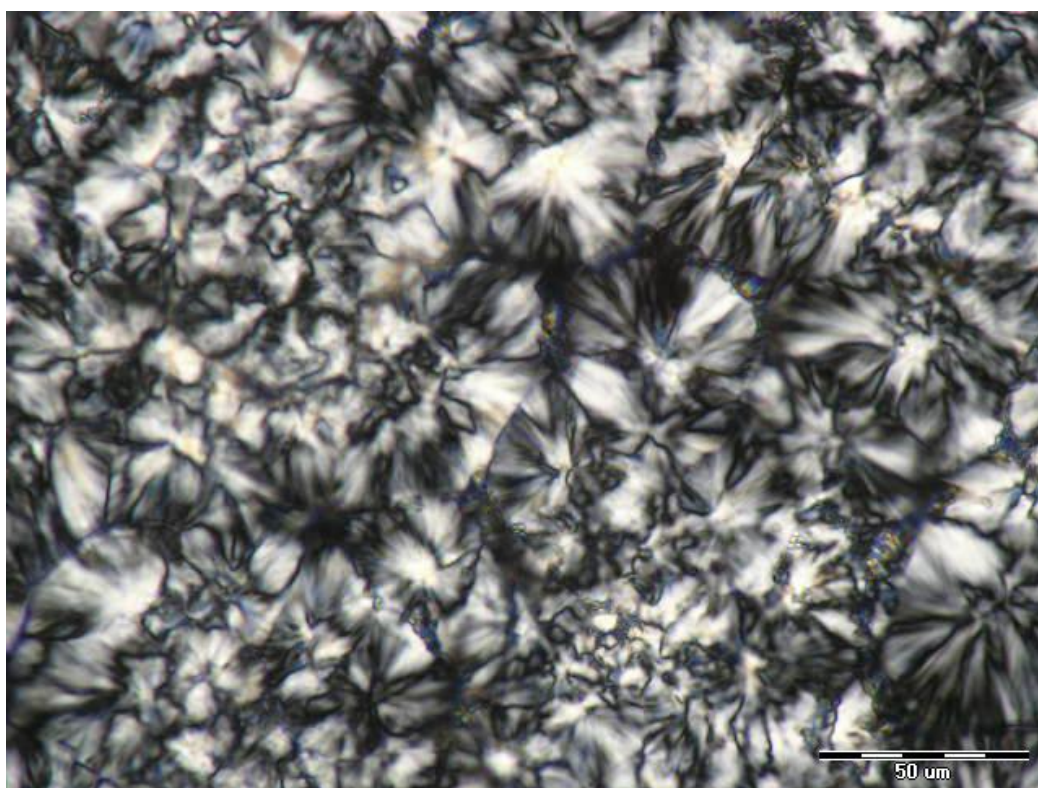
Obr. 54: Snímek vzorku *istého* iPP po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* *st* p i 138 °C)



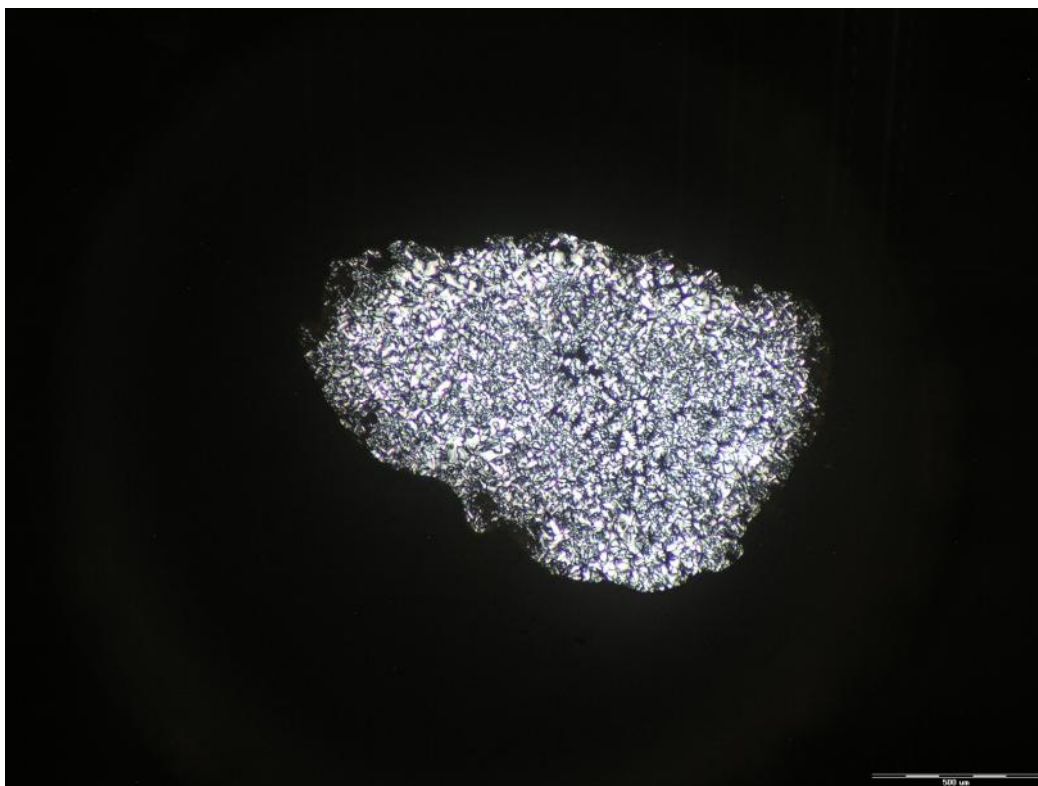
Obr. 55: Snímek vzorku *istého* iPP po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* *st* p i 140 °C)



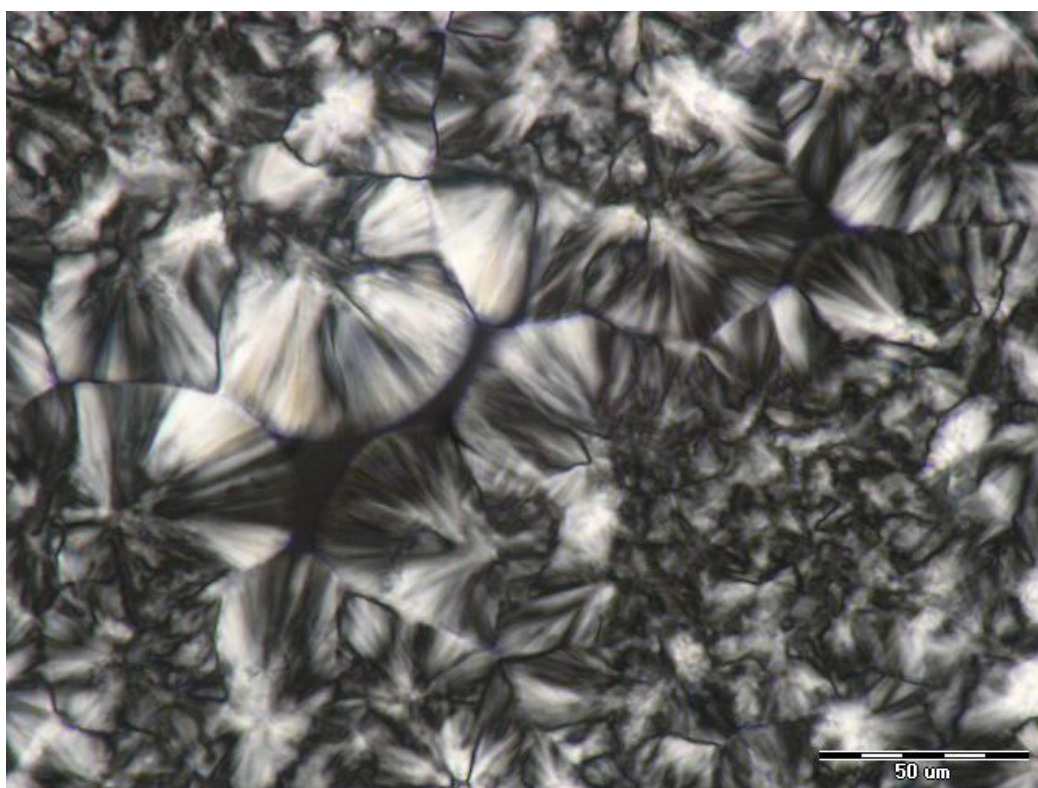
Obr. 56: Snímek vzorku *istého iPP* po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r st p* i 142 °C)



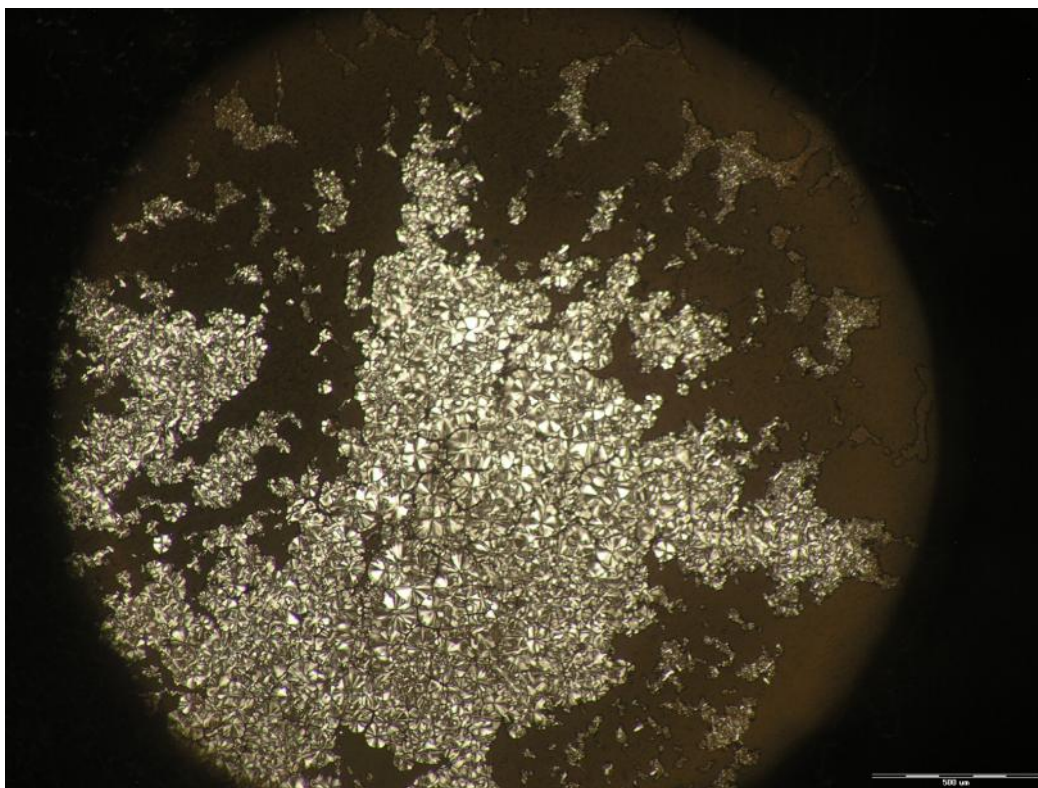
Obr. 57: Snímek vzorku *istého P_2%* po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r st p* i 136 °C)



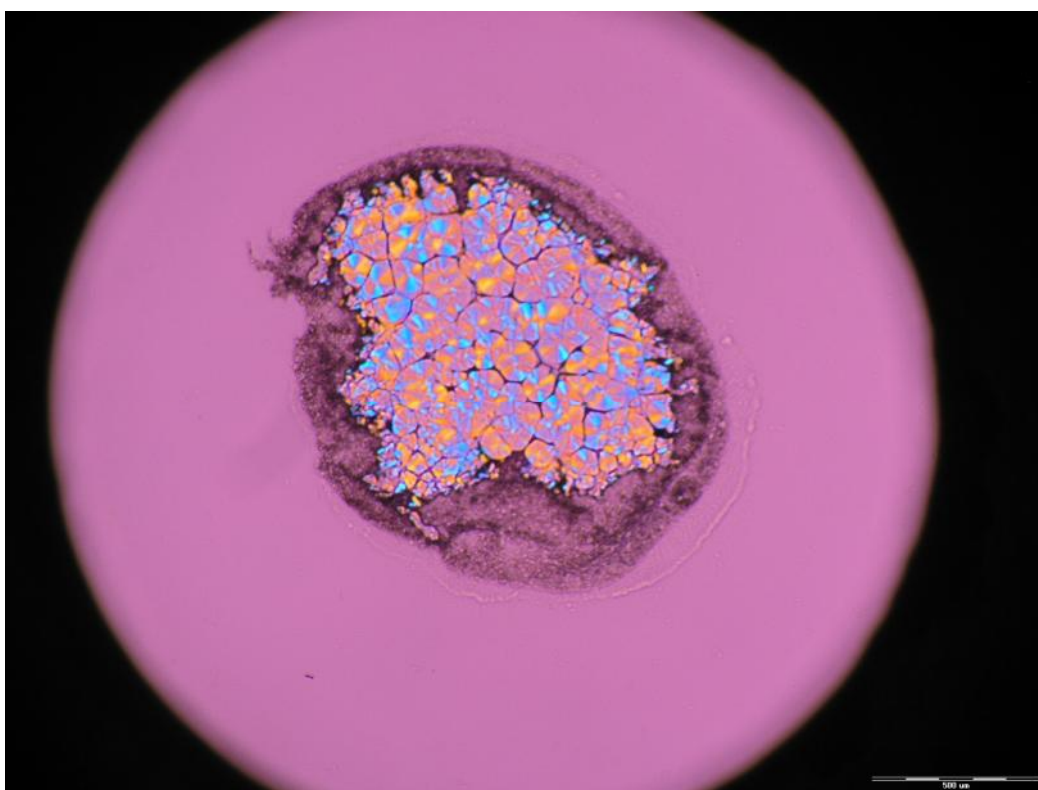
Obr. 58: Snímek vzorku *istého* P_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* *st* p *i* 138 °C)



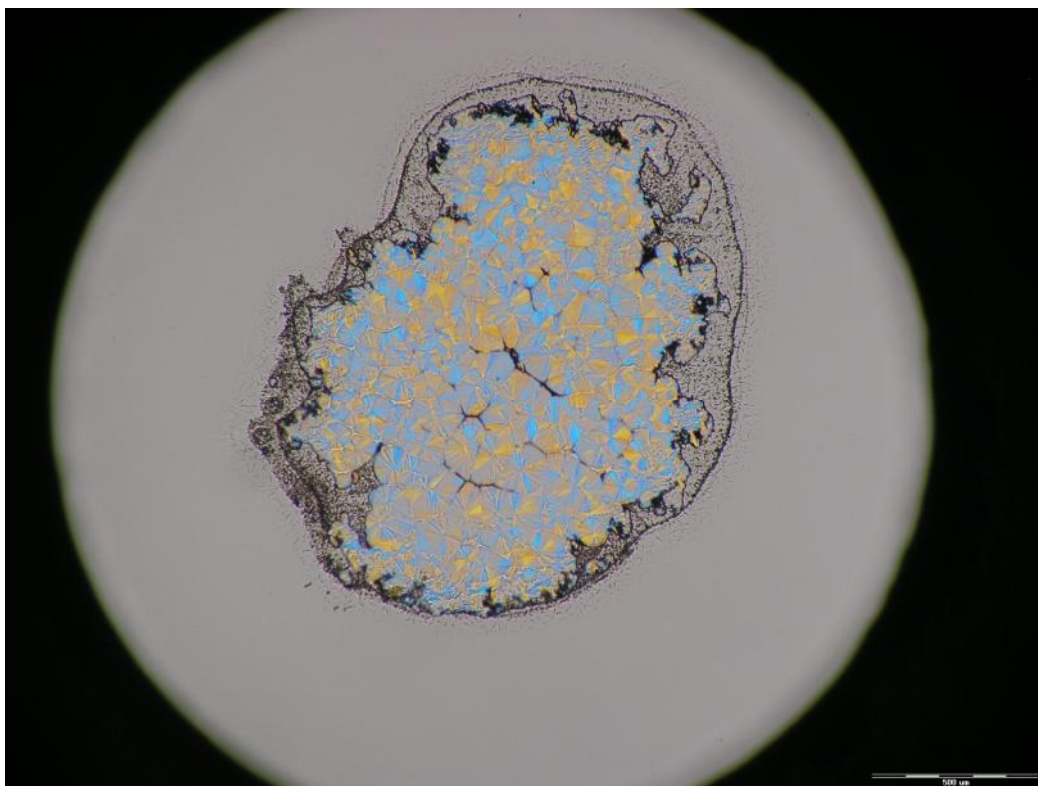
Obr. 59: Snímek vzorku *istého* P_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* *st* p *i* 140 °C)



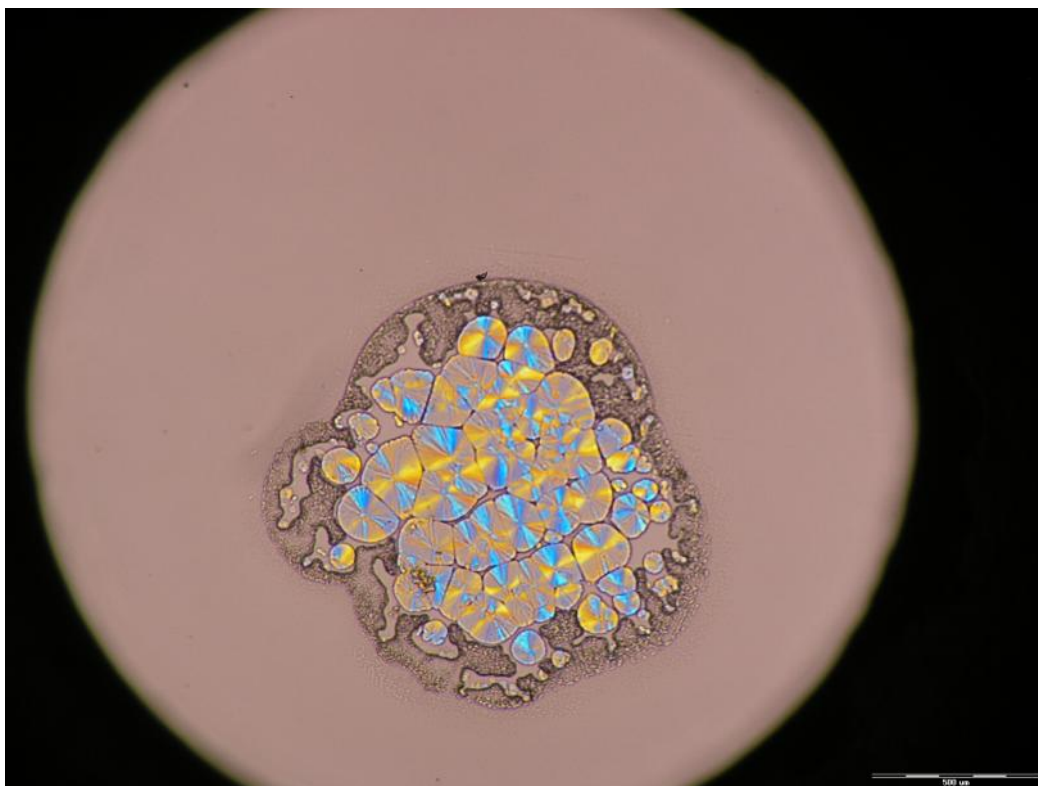
Obr. 60: Snímek vzorku *istého* P_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* *st* p *i* 142 °C)



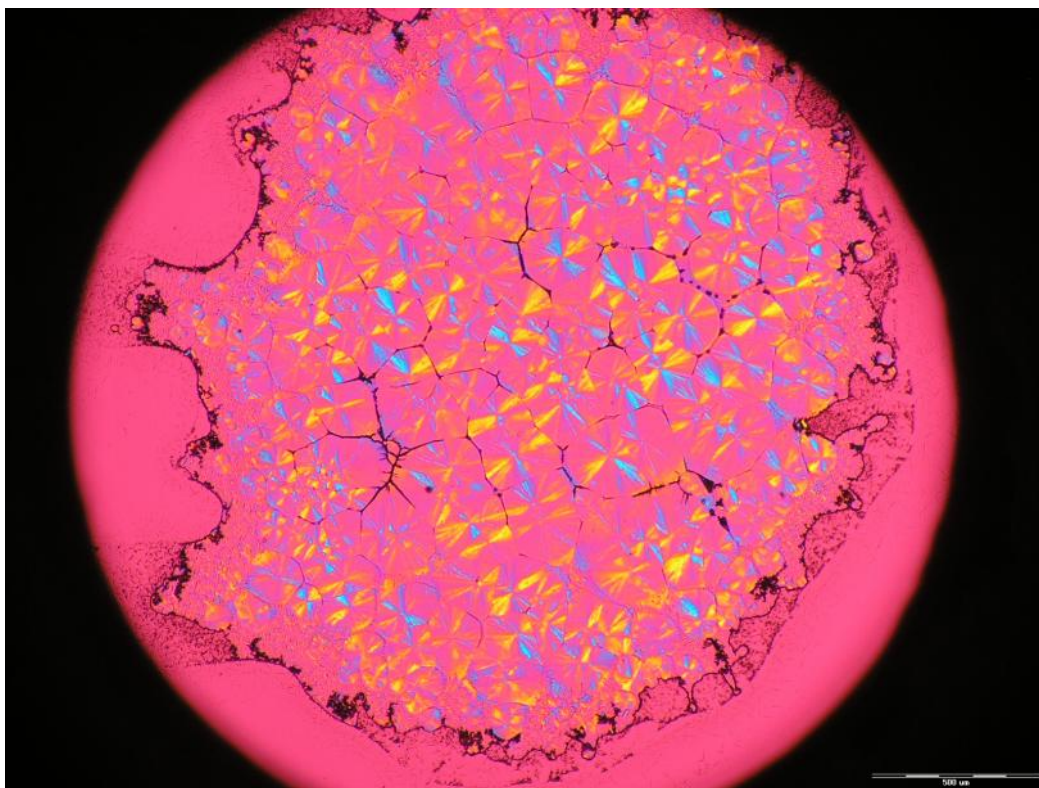
Obr. 61: Snímek vzorku *istého* TS-630_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* *st* p *i* 136 °C)



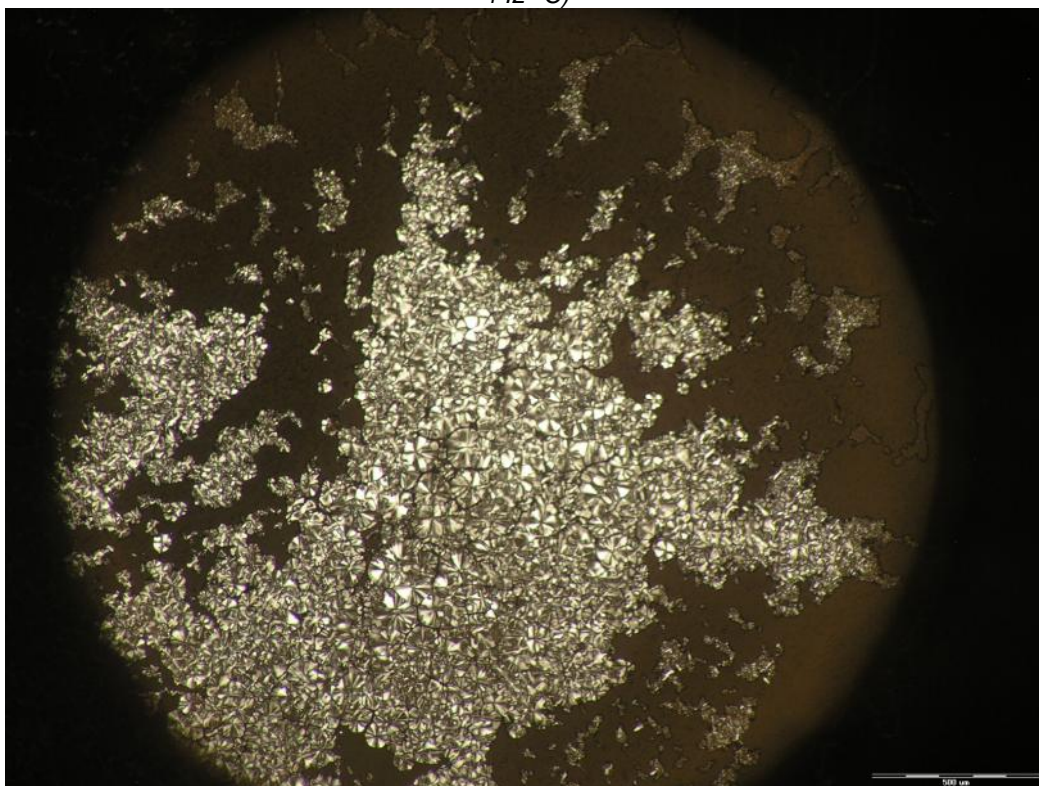
Obr. 62: Snímek vzorku *istého* TS-630_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* st p i 138 °C)



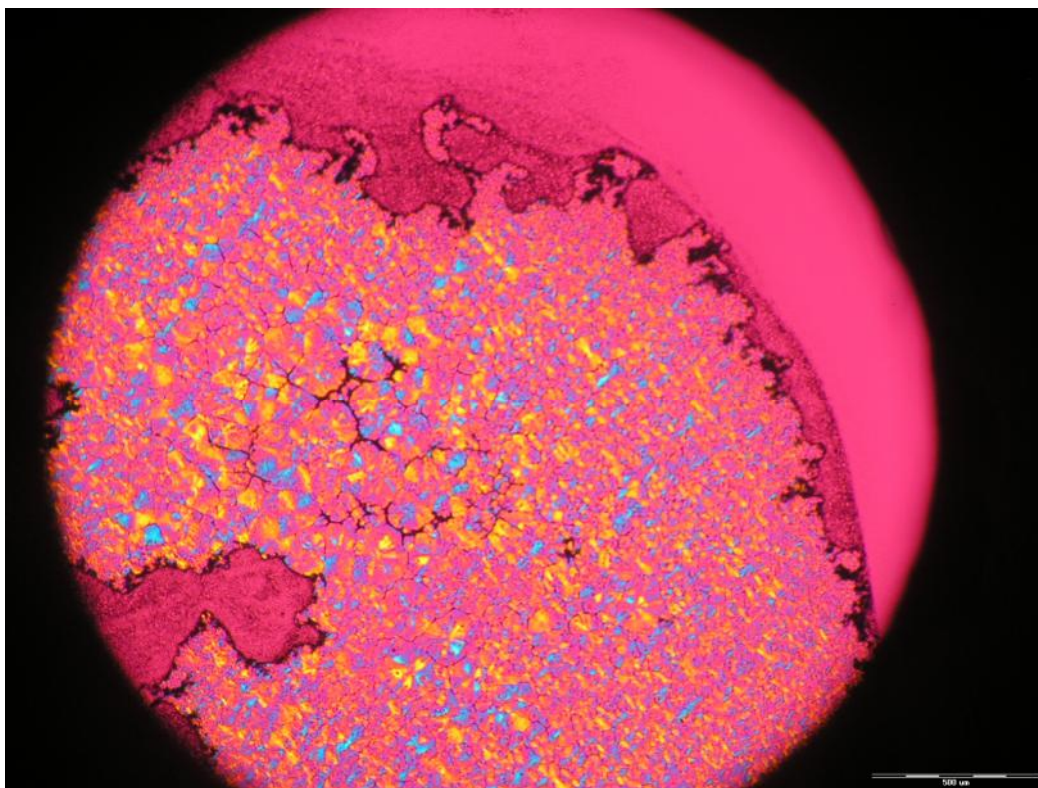
Obr. 63: Snímek vzorku *istého* TS-630_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* st p i 140 °C)



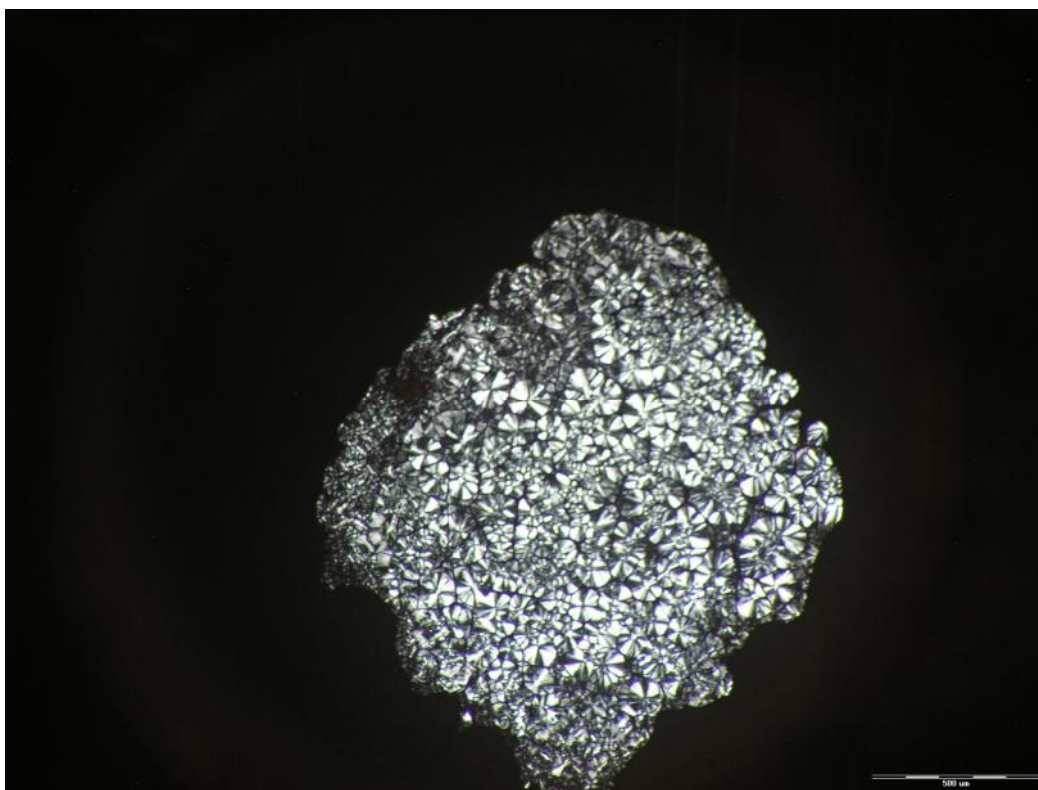
Obr. 64: Snímek vzorku *istého* TS-630_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r st p i* 142 °C)



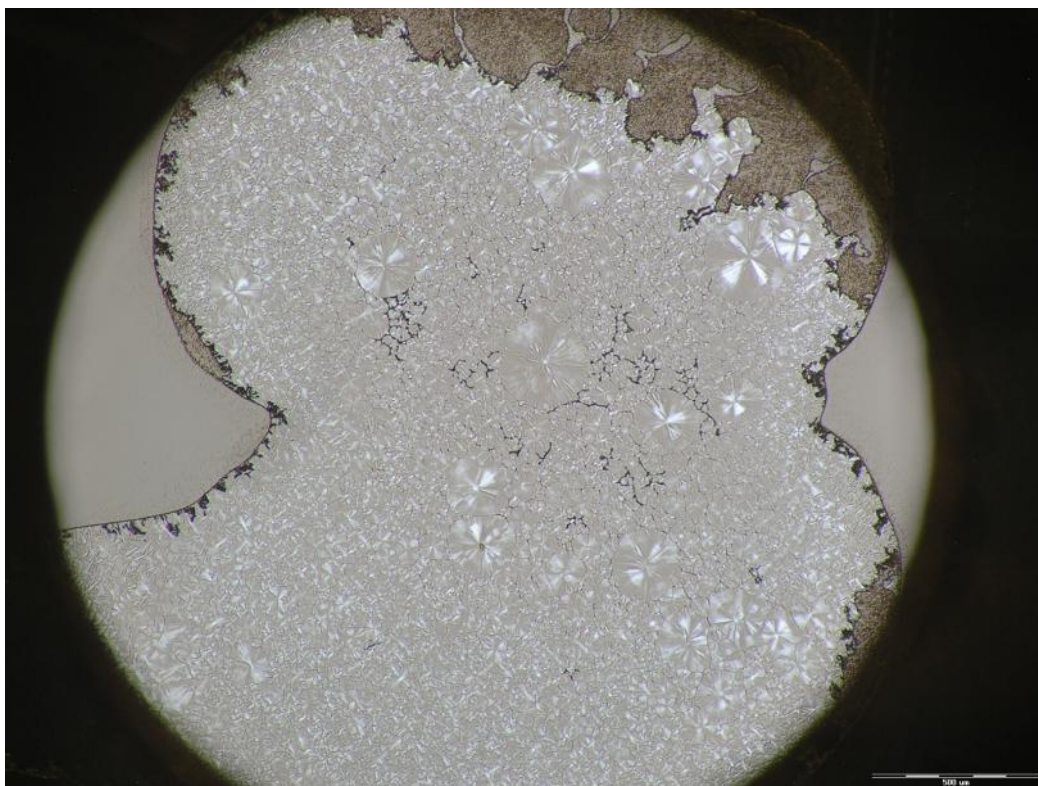
Obr. 65: Snímek vzorku *istého* P_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r st p i* 142 °C)



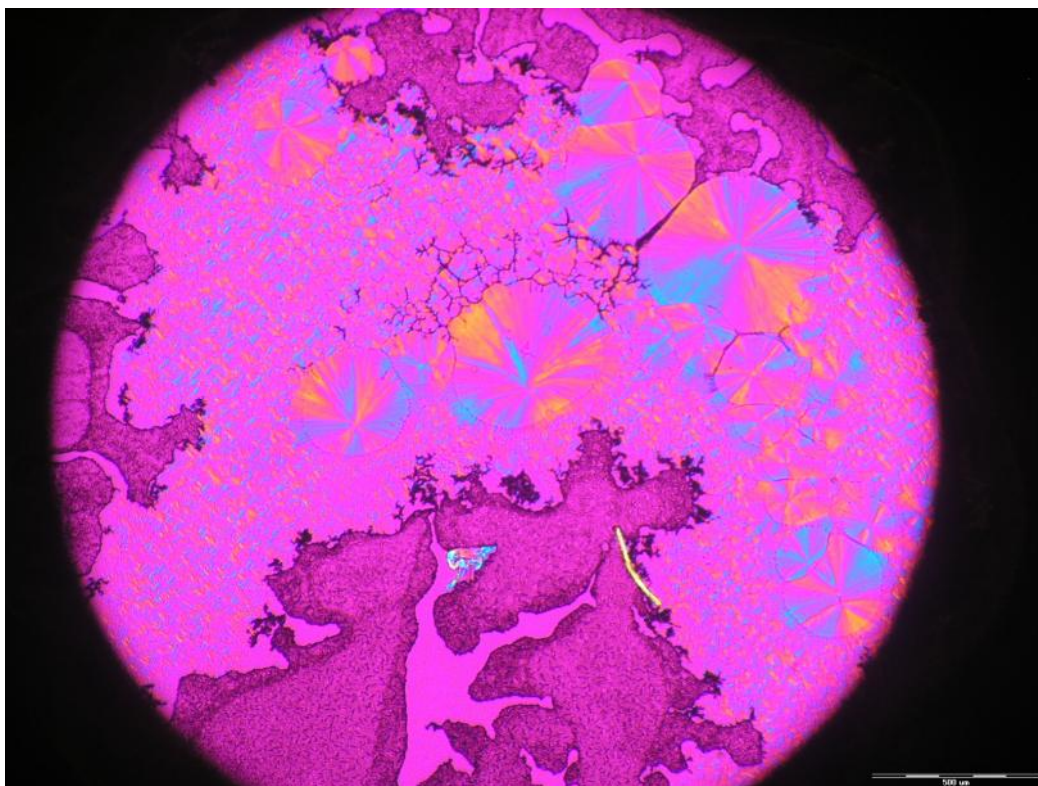
Obr. 66: Snímek vzorku *istého* P_4% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* st p i 142 °C)



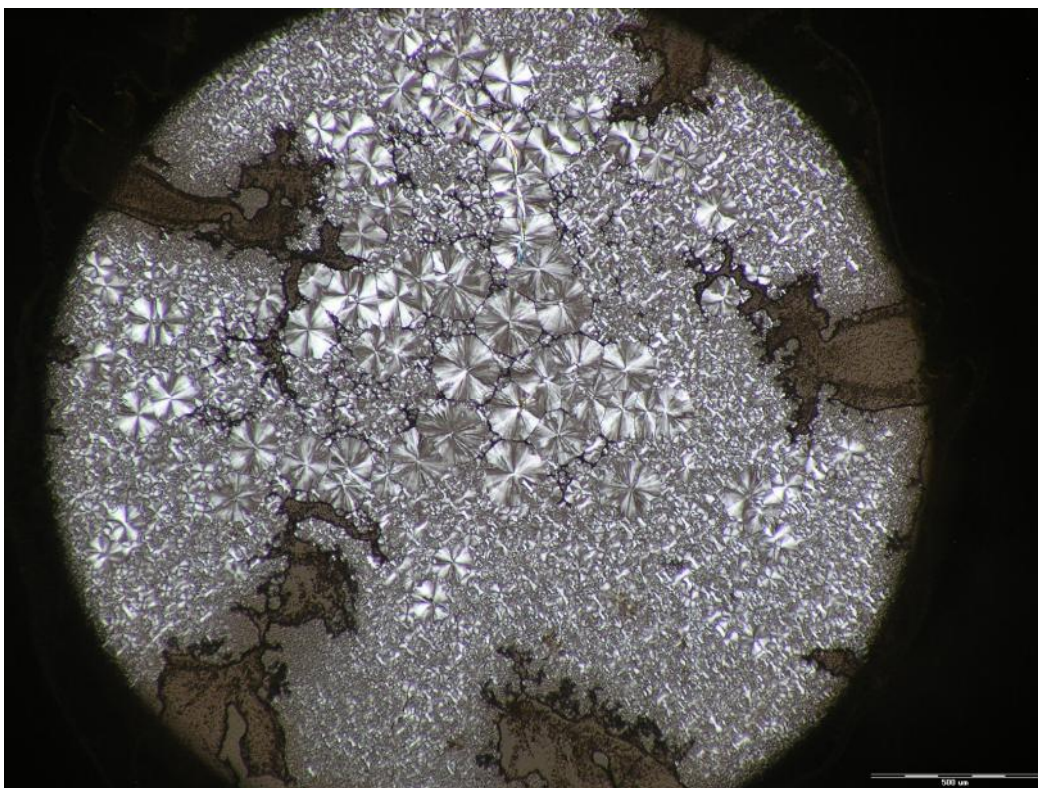
Obr. 67: Snímek vzorku *istého* P_6% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní *r* st p i 142 °C)



Obr. 68: Snímek vzorku *istého* R106_2% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní r *st p i* 142 °C)



Obr. 69: Snímek vzorku *istého* R106_4% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní r *st p i* 142 °C)



Obr. 70: Snímek vzorku *istého* R106_6% po zchlazení na pokojovou teplotu (izotermní r *st p i* 142 °C)

5 ZÁV R

U nanokompozitů *iPP* plněného silikou s různým množstvím povrchové úpravou byla studována rychlost izotermní krystalizace in-situ pod optickým polarizačním mikroskopem. Rychlost (zvyšování) sférolitů byla lineární bez ohledu na použitou siliku (pyrogenní a povrchově upravená silika), její objemové množství (2, 4 a 6 obj. %), nebo teplotu krystalizace (136, 138, 140 a 142 °C). Z toho plyne, že byla silika během krystalizace zabudována do sférolitů.

Rychlost krystalizace byla vyhodnocena z rostoucího poloměru sférolitů. Rychlost krystalizace *iPP* nejvíce zvýšila pyrogenní silika a nejvíce snížila silika TS-720 o obsahu 4 %. Rychlost s rostoucím obsahem siliky mírně stoupala při 136 °C, při 138 °C mírně klesala a pro další teploty nebyl průběh jednoznačný. Nebylo možné přesně vyhodnotit vliv povrchové úpravy. Důvodem je s největší pravděpodobností nerovnoměrné rozložení siliky v nanokompozitech, jak ukázala TGA analýza, zvláště pak u nanokompozitu s pyrogenní silikou o obsahu 6 %, které také znemožnilo přesné zhodnocení vlivu povrchové úpravy. Je možné předpokládat, že zásadní vliv na proces krystalizace bude mít aglomerace siliky.

Kinetika krystalizace byla vyhodnocena dle Lauritzen-Hoffmannovy teorie. Jak bylo pozorováno přímo pod optickým mikroskopem, proces krystalizace probíhal v režimu II, což také odpovídá teplotnímu rozsahu režimu II. Je ale nutné podotknout, že zvolené krystalizační teploty odpovídají přechodu režimu II → III. Ze získaných dat lze konstatovat, že silika, především upravená, patří spíše jako fyzikální body síť a nebo zvyšuje adhezi k *iPP*, čímž omezuje pohyb makromolekulárních řetězců a G_0 se vzhledem k této matici snižuje.

Z morfologického hlediska bylo určeno, že *iPP* ve všech případech krystalizoval v β -strukturu. Struktura fáze se objevila v průběhu izotermní krystalizace pouze u vzorku TS-530_2% při teplotě 136 °C a u několika dalších vzorků se objevila při chlazení z krystalizačních teplot. Sférolity v β -strukturu byly u většiny vzorků smíšeného typu. Sférolity typu I se vyskytly u vzorku TS-720_4%, sférolity typu II se vyskytly pouze u čistého *iPP* při krystalizační teplotě 136 °C.

Další práce v této oblasti je podmíněna rovnoměrným rozložením siliky v matici, které by se pravděpodobně dalo dosáhnout in-situ interkalací polymerací. Dále by bylo vhodné připravit vzorky, které budou obsahovat stejný povrch mezifáze vztažený na objem kompozitu, aby bylo možné lépe vyhodnotit vliv povrchových úprav na rychlost krystalizace. V tomto případě se dá předpokládat odlišné objemové množství siliky, které by pravděpodobně způsobilo výrazné ovlivnění viskozity taveniny, kterou by tedy bylo vhodné u těchto vzorků promítnout. Pro ověření Lauritzen-Hoffmannovy teorie by bylo nutné experimenty krystalizace provést i v širším rozsahu teplot.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Jan á , J.: *Úvod do materiállového inženýrství polymerních kompozit* . 1. vyd. Brno: Vysoké u ení technické v Brn . 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] Barták, M.: *Vlastnosti, p íprava a použití nanokompozit termoplast-minerální plnivo*. Zlín, 2006. 65 s., 6 s. p íloh. Bakalá ská práce na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlín . Vedoucí bakalá ské práce Ing. et Ing. Ivo Ku itka, Ph.D.
- [3] Azom.com: *Silica – Fumed silica (Silicon dioxide)* [online]. 2002. [cit. 25.3.2011]. Dostupné z: < <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1386>>.
- [4] Mleziva, J., Š upárek, J.: *Polymery, výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [5] Nexant: *Global Commercial Analysis: Polyolefins* [online]. 2010. [cit. 26.3.2011]. Dostupné z: <http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/POPS09_Executive%20Report.cfm>
- [6] Krej í, O.: PE/EVA nanokompozity p íprava, vlastnosti a použití. Zlín, 2006. 34 s. Bakalá ská práce na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlín . Vedoucí bakalá ské práce Ing. Dagmar M ínská, Ph.D.
- [7] Lednický, F.: Mikroskopie a morfologie polymer . Díl 2. Morfologie polymer . 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. 97 s. ISBN 978-80-7372-489-0.
- [8] B hálek, L.: *Hodnocení nadmolekulární struktury plast* . Technická univerzita v Liberci. [online]. 2007 [cit. 14.4.2011]. Dostupné z WWW: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>.
- [9] Shanin, M. M., Oplet, R. H., Blisset, M. J.: Refinement of etching techniques to reveal lammelar profiles in polyethylene banded spherulites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1999, vol. 37, pp. 2279–2286.
- [10] He, Y., et al.: DSC analysis of isothermal melt-crystallization, glass transition and melting behaviour of poly(L-lactide) with different molecular weights. *European Polymer Journal*. 2007, vol. 47, pp. 4431–4439
- [11] Ehrenstein, G. W. *Polymeric Materials: Structure - Properties - Application*. Munich: Hanser, 2001. 277 s. ISBN 3-446-21461-5.
- [12] Výchop ová, J, ermák, R., Obadal, M.: Morphology variations of polypropylene. In *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, vol. 2., Ed. Mendéz-Vilas, A., Díaz, J. Formatex, 2007, pp. 704–712. ISBN 978-84-611-9420-9.
- [13] Maiti, M, et al.: Lamellar thickening in isotactic polypropylene with high tacticity crystallized at high temperature. *Macromolecules*. 2000, vol. 33, pp. 9069–9075
- [14] Sun, J, et al.: Study on crystalline morphology of poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol) diblock copolymer. *Polymer*. 2004, vol. 45, pp. 5969–5977
- [15] Huy, T. A., et al.: Molecular deformation mechanism of isotactic polypropylene in - and -crystal forms by FTIR spectroscopy. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2004, vol. 42, pp. 4478–4488
- [16] Zok, F., Shinozaki, D. M.: Enviromantal fatigue crack growth in spherulitic polyethylene. *Journal of Materials Science Letters*. 1994, vol. 13, pp. 940–943
- [17] He, Y., et al.: Morphology and melt crystallization of poly(L-lactide) obtained by ring-opening polymerization of L-lactide with zinc catalyst. *Polymer Engineering and Science*. 2006, pp. 1583–1589

- [18] Gregorová, M., Fojt, B., Vávra, V.: *Mikroskopie horninotvorných a technických minerál*. Brno: Moravské zemské muzeum, 2002. 325 s. ISBN 80-7028-195-2.
- [19] Janimak, J. J. et al.: Isotacticity effect on crystallization and melting in poly(propylene) fractions. 2. Linear crystal growth rate and morphology study. *Macromolecules*. 1991, vol. 24, pp. 2253–2260.
- [20] Lotz, B.; Wittman, J. C.: The molecular origin of lamellar branching in the (monoclinic) form of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1986, vol. 24, pp. 1541–1558.
- [21] Norton, D. R., Keller, A.: The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer*. 1985, vol. 26, pp. 704–716
- [22] Keith & Padden: *Journal of Applied Physics*, 1964, vol. 35, pp. 1270
- [23] Wang, K., Wu, J., Zeng, H.: Radial growth rate of spherulites in polypropylene/barium sulfate composites. *European Polymer Journal*. 2003, vol. 9, pp. 1647–1652
- [24] Clark, E. J., Hoffman, J. D.: Regime III crystallization in polypropylene. *Macromolecules*. 1984, vol. 17, no. 4, pp. 878–885
- [25] Lotz, B.: Molecular aspects of structure and morphology of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Part B–Physics*. 2002, vol. B41, no. 4–6, pp. 685–709.
- [26] Galeski, A., Pracelle, M., Martuscelli, E.: Polypropylene spherulites morphology and growth rate changes in blends with low-density polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1984, vol. 22, pp. 739–747.
- [27] Di Lorenzo, M. L., Silvestre, C.: Measurement of spherulite growth rates using tailored temperature programs. *Thermochimica Acta*. 2003, vol. 396, pp. 67–73
- [28] Lednický, F.: *Mikroskopie a morfologie polymer*. Díl 1. Mikroskopie polymer a prepara ní techniky. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. 71 s. ISBN 978-80-7372-486-3.
- [29] Tiganis, B. E., Shanks, R. A., Long, Y.: Effects of processing on the microstructure, melting behaviour, and equilibrium melting temperature of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, vol. 59, pp. 663–671
- [30] Sung, Y. et al.: Rheological properties and crystallization kinetics of polypropylene block copolymer with repeated extrusion. *Korea – Australia Rheology Journal*. 2005, vol. 17, pp. 21–25
- [31] Fillon, B. et al.: Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. Definition of a convenient calorimetric “efficiency scale” and evaluation of nucleating additives in isotactic polypropylene (α phase). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1993, vol. 31, pp. 1395–1405
- [32] Fillon, B., et al.: Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1993, vol. 31, pp. 1383–1393
- [33] Fillon, B., et al.: Self-nucleation and crystallization of polymers. Isotactic polypropylene, α phase: - conversion and - growth transitions. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1993, vol. 31, pp. 1407–1424
- [34] Lotz, B.: α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics ‘phase reentrancy’ in polymer crystallization. *Polymer*. 1998, vol. 39, no. 19, pp. 4561–4567
- [35] Li, J., et al.: Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene. *Polymer Testing*. 2002, vol. 21, pp. 583–589

- [36] Qin, J., Guo, S., Zhiting, L.: Melting behavior and isothermal crystallization kinetics of PP/mLLDPE blends. *Journal of Polymer Research*. 2008, vol. 15, pp. 413–420
- [37] [online]. [cit. 15.4.2011]. Dostupné z: <<http://www.sigmaaldrich.com>>.
- [38] Ciba: Irganox B225 (materiálový list). [online]. [cit. 15.4.2011]. Dostupné z: <http://tri-iso.com%2FSiteAdmin%2FPortals%2F0%2F12_240_Irganox%2520B225.pdf&rct=j&q=irganox%20b225%20msds&ei=f0DJTYv4Coul-ga70OTJBg&usg=AFQjCNFUuNnZkJAMB9P2af2RA0ILX_WtVg&cad=rja>.
- [39] Nitta, K et al.: The effect of the addition of silica particles on linear spherulite growth rate of isotactic polypropylene and its explanation by lamellar cluster model. *Polymer*. 2006, vol. 47, pp. 6457–6463
- [40] Friedrich, K., Rong, M. Z., Zhang, M. Q.: The Role of Functionalized Polypropylene in Reactive Compatibilization of Grafted Nano-SiO₂/Polypropylene Composites. *Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium*. Budapest, Hungary, 13–16 September 2005
- [41] Palza, H., et al.: Spherulite Growth Rate in Polypropylene/ Silica Nanoparticle composites: Effect of Particle Morphology and Compatibilizer. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2011, vol. 296

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOL

(t)	podíl krystalické fáze v α fázi
AFM	mikroskopie atomárních sil
Al(OH) ₃	hydroxid hlinitý
aPS	ataktický polystyren
CaCO ₃	uhličitán vápenatý
Ca(OH) ₂	hydroxid vápenatý
CMC	kompozity s keramickou maticí
CO ₂	oxid uhličitý
T	stupeň podchlazení
D	tloušť vlákna
DSC	diferenciální skenování kalorimetrie
f	korekční faktor variace tepla tání
G	rychlost krystalizace
G ₀	predexponenciální faktor zahrnující teplotně nezávislé faktory
H ₂ O	voda
HCl	kyselina chlorovodíková
HDPE	vysoko hustotní polyethylen
iPP	izotaktický polypropylen
iPS	izotaktický polystyren
k	konstanta Avramiho rovnice související s teplotou krystalizace
K _g	nukleační konstanta
L	délka vlákna
LDPE	nízkohustotní polyethylen
LLDPE	lineární nízkohustotní polyethylen
MM	makromolekuly
MMC	kompozity s kovovou maticí
N	exponent Avramiho rovnice závislé od mechanismu nukleace a růstu
OM	optická mikroskopie
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PEEK	polyéter éter keton
PEG	polyethylenglykol
PET	polyethylentereftalát
PLLA	poly-L mléčná kyselina
PMC	kompozity s polymerní maticí
PMMA	polymethylmetakrylát
POM	polarizační optická mikroskopie
PP	polypropylen
R	univerzální plynová konstanta
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SiCl ₄	chlorid křemičitý

SiO_2	oxid křemičitý
t	čas od počátku krystalizace
T	teoretická teplota, při které ustává molekulární pohyb
T_m^0	rovnovážní teplota tavení
T_c	teplota krystalizace
T_g	teplota skelného přechodu
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TiO_2	oxid titaničitý
U^*	aktivní energie pro transport segmentů molekul přes rozhraní tavenina-pevná látka
ZrO_2	oxid zirkoničitý